

DEC 4 1953

No. 6 (Contribution. B.)

September, 1953.

BULLETIN 2061
OF
TOKAI REGIONAL
FISHERIES RESEARCH LABORATORY
FISHERIES AGENCY

水 産 廳

東海區水産研究所研究報告

第 6 号

東海區水産研究所

東京都中央区月島三号地

昭和28年9月

TOKAI REGIONAL FISHERIES RESEARCH LABORATORY
TSUKISHIMA, TOKYO, JAPAN

September, 1953

東海區水産研究所研究報告

目 次

第 6 号

業績. B.

No.

64. 豆南黒潮海域に於ける微量化学成分の季節変化—I. 深井 麟之助
65. 硝酸塩及び磷酸塩の動きに伴う N-P 比に就て 阿部 宗明
市川 善三郎
67. 能登半島近海に於けるホツケの放流試験 (予報) 川田 三郎
吉外 田長生
外 四 名
68. 湖沼に於ける「ワカサギ」「オイカワ」の趨光性に就いて 川田 三郎
吉外 田長生
外 四 名
69. 魚群探知機に依る湖沼水深測量 平尾 秀一
山田 允阿彌
菊 地 嶺
73. 魚肉及び乳製品, マーガリン中のビタミン A の定量法 右田 正男
松里 重一郎
本 見 弘
74. 硫酸銅による漁網防腐の研究—I. 天野 慶之
75. 5・ニトロ・2・フルフラデヒド・ヒミカルバゾン消費する細菌に就て 金田 尚志
石井 清之助
76. 脂質の栄養価に関する研究—VI. 金田 尚志
石井 清之助
77. 脂質の栄養価に関する研究—VII. 相良 順一郎
78. ヒメアサリとアサリの差異について 右田 正男
岡 田 稔
79. 魚肉の坐りについて—I. 右田 正男
岡 田 稔
80. 魚肉の坐りについて—II. 天富 野慶子
富 谷 章
天富 野慶子
富 谷 章
天富 野慶子
富 谷 章
81. 塩蔵鯨肉の変質判定に就て 天富 野慶子
富 谷 章
82. 塩蔵鯨肉中の揮発酸のペーパー・クロマトグラフに依る分別に就て 天富 野慶子
富 谷 章
83. 魚肉の腐敗に伴うアミノ酸の消長に就て 天富 野慶子
富 谷 章

84. 魚肉の pH に関する研究
 第1報 ビンナガマガドロ各部位 pH の新鮮時の変動について 河藤天富 端巻野谷 俊正慶章 治生之子
 (マダロ肉に関する研究—I.)
85. 防腐剤の作用機構に関する研究—I.
 Formaldehyde に対する Cysteine の拮抗現象に就て 山田金次郎
86. アサリ・ハマグリ の棲息密度と生長との関係、並びに相互間の
 影響について 相良順一郎
87. 水中を動く網地が受ける水の抵抗—II.
 網目の形状の変化と流水抵抗 官野 本村 秀正 明恒
88. 太平洋西北部の表層から得られたミヅウオダマン (新称) とエチオピア... 阿 部 宗 明
89. 魚類体中のビタミン A の消長に関する研究—I.
 アブラザメ *Squalus suckleyi* に関する研究 東平清山菊 尾水田充地 秀和 雄一子彌嶺
90. 野嶋沖合に於ける黒潮隣接水域の水平混合と流動 平 野 敏 行
91. 鋼索深度更正の一つの試み 平 野 敏 行
92. 魚類体中のビタミン A の消長に関する研究—II.
 鮫類体中に於けるビタミン A の分布 東平清山菊 尾水田充地 秀和 雄一子彌嶺
93. 深海産鮫類肝油の利用に関する研究—II.
 炭化水素の定量法について 東金杉 子井 秀徳 雄一郎
94. 深海産鮫類肝油の利用に関する研究—III.
 炭化水素中の Squalene 量の算出について 東金杉 子井 秀徳 雄一郎
95. れん製品の研究—III.
 すり身の物性の測定法について 松新 本井 重とみ 一郎子
96. 水産皮革の理化学的研究—IV.
 サメ皮の水分に就いて 高塩 橋 豊雄 雄子
97. 水産皮革の理化学的研究—V.
 サメ皮の圧出水分について 高塩 橋 豊雄
98. 八丈島のトビウオ類に就いて及び日本近海のトビウオ類の学名
 に就いて—I. トビウオ 阿 部 宗 明

99. 年令組成から推定された生残率の比推定による精度計算法—I. 田 中 昌 一
- 魚体抽出が単純抽出であつた場合
100. 水産動物のビタミン B₁₂ について—II. 築 瀬 正 明
- 魚類のビタミン B₁₂ 含量 (其の二)
101. 水産動物のビタミン B₁₂ について—III. 築 瀬 正 明
- 貝類のビタミン B₁₂ 含量
102. ねり製品の保蔵の研究—I. 内 山 均
横 山 和 吉
- ねり製品の腐敗判定について
103. ねり製品の保蔵の研究—II. 内 山 均
横 山 和 吉
- ねり製品の腐敗に伴う揮発酸のペーパークロマトグラフによる
検出について
104. 食品防腐剤 (フラスキン, D・H・A・バナジーン) 並に紫外線灯
鉄 本 総 吾
の煉製品に対する防腐に関する研究 横 山 山 均
興 津 知 吉 明
105. 防腐剤の作用機構に関する研究—III. 山 田 金 次 郎
有 賀 佐 代 子
- Cysteine 代謝に及ぼす Formaldehyde の影響
106. 底曳網の模型実験 野 村 正 恒
安 井 達 夫
107. 商用周波支流による電気スクリーンの性能について 橋 本 鶴 夫
108. 北海道西岸で漁獲されたホツケの食餌について 竹 村 嘉 夫
山 根 隆 幹

BULLETIN OF TOKAI REGIONAL FISHERIES

RESEARCH LABORATORY

TABLE OF CONTENTS

No. 6. September, 1953

FUKAI, R.

Contribution B. No.

Seasonal variations of minor chemical constituents in the waters of the Zunan-Kuroshio region—I.

On nitrogen phosphorus content ratio with the behaviors of nitrate and phosphate 64

ABE, T. and ICHIKAWA, Z.

Preliminary report on the tagging experiments of the "Hokke", *Pleurogrammus azonus* JORDAN et METZ, carried out in Japan Sea off the coasts of Noto Peninsula 67

KAWADA, S. and YOSHIMUTA, C.

Fresh-water fish, *Hypomesus olidus* and *Zacco platypus* are attracted by artificial light 68

KAWADA, S. and YOSHIMUTA, C.

Sounding of an inland lake by fish-finder 69

HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

Determination of vitamin A in fish meat, dairy products and margarine 73

MIGITA, M., MATSUMOTO, J. and SATOMI, Y.

Studies on fish net preservation by copper sulfate—I.

A simple determination of copper sulfate 74

AMANO, K.

Action of *Pseudomonas fluorescens* upon 5-nitro-2-furfuraldehyde semicarbazone 75

KANEDA, T. and ISHII, S.

Studies on the nutritive values of lipids—VI.

Nutritive values of *Elasmobranchii*-liver oils 76

KANEDA, T. and ISHII, S.

Studies on the nutritive values of lipids—VII.

Nutritive values of component fatty acids of hardened sardine oil 77

SAGARA, J.

On the taxonomic difference between *Venerupis semidecussata* and *V. variegata* 78

MIGITA, M. and OKADA, M.

Setting phenomenon of fish muscle—I.

Influence of electrolytes 79

MIGITA, M. and OKADA, M.

The setting Phenomenon of fish muscle—II.

Influence exerted by alkaline salts 80

AMANO, K. and TOMIYA, F.

Evaluation of spoilage for cured whale meat 81

AMANO, K. and TOMIYA, F.

Identification of volatile acids in cured whale meat by paper partition chromatography 82

AMANO, K. and BITO, M.

Consequence of free amino acids generated from decomposing fish muscle 83

KAWABATA, T., FUJIMAKI, M., AMANO, K. and TOMIYA, F.

Studies on pH of fish muscle—I.

Variation in pH of fresh albacore muscle on the locality examined. (Studies on the tunu meat—I)	84
YAMADA, K.	
Studies of the mechanism of action of preservatives—II.	
Antagonism of formaldehyde action by cysteine	85
SAGARA, J.	
On the relationship between population density and growth of the clams, <i>Venerupis semi-decussata</i> and <i>Meretrix meretrix lusoria</i> with the interactive influence upon their growth.....	86
MIYAMOTO, H. and NOMURA, M.	
Resistance of plane net against flow of water—II.	
Effect of different shapes of the mesh upon the resistance of net against the flow	87
ABE, T.	
Records of the "Mizu-uo-damashi" (new Japanese name), <i>Anotopterus pharao</i> , and a record of the "Etchiopia", <i>Bramaraii</i> , from near the surface of the North-western Pacific ...	88
HIGASHI, H., HIRAO, S., SHIMIZU, K., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.	
Studies on fluctuation of the vitamin A content in fishes—I.	
Study on vitamin A in the dogfish, <i>Squalus suckleyi</i>	89
HIRANO, T.	
Horizontal mixing and flow in a boundary area of the Kuroshio off Nojima-Zaki.....	90
HIRANO, T.	
An attempt to correct errors of the sounding caused by wire inclination	91
HIGASHI, H., HIRANO, S., SHIMIZU, K., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.	
Studies on fluctuation of the vitamin A content in fishes—II.	
Study on vitamin A in sharks	92
HIGASHI, H., KANEDA, T. and SUGII, K.	
Studies on utilization of the liver oil of deep-sea sharks—II.	
The determination of hydrocarbons	93
HIGASHI, H., KANEDA, T. and SUGII, K.	
Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—III.	
The determination of the squalene content in hydrocarbons	94
MATSUMOTO, J. and ARAI, T.	
Studies on fish meat jellies—III.	
Measurement of physico-chemical properties of fish paste	95
TAKAHASHI, T. and SHIOKAWA, A.	
Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—IV.	
On the water in shark skin	96
TAKAHASHI, T.	
Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—V.	
On the expressible water in shark skin	97
ABE, T.	
Notes on the flying-fishes of Hachijo Island, with nomenclatorial remarks on the flying-fishes of the mainland of Japan and Hokkaido—I.	
"Tobi-uo", <i>Prognichthys agoo</i>	98
TANAKA, S.	
The method to calculate precision of survival rate estimated from age-composition, by ratio	

estimate— I .	
A method applied to random samplings.....	99
YANASE, M.	
Studies on the vitamin B ₁₂ of aquatic animals— II .	
The vitamin B ₁₂ content of fish (2)	100
YANASE, M.	
Studies on the vitamin B ₁₂ of aquatic animals— III .	
The vitamin B ₁₂ content of shell fish	101
UCHIYAMA, H. and YOKOYAMA, W.	
A study on the preservation of fish cake— I .	
Chemical determination of the quality of fish cake	102
UCHIYAMA, H. and YOKOYAMA, W.	
A study on the preservation of fish cake— II .	
Detection of volatile acid in fish cake by paper chromatograph ..	103
TETSUMOTO, S., UCHIYAMA, H., YOKOYAMA, W. and OKITSU, T.	
Experiment on the preservation of fish cake by chemicals and ultraviolet ray	104
YAMADA, K. and ARIGA, S.	
Studies on the mechanism of action of preservatives— III .	
Effect of formaldehyde on cysteine metabolism of bacteria	105
NOMURA, M. and YASUI, T.	
Model experiments on trawl nets of various types	106
HASHIMOTO, T.	
An experiment on the performance of an electric fish screen.....	107
TAKEMURA, Y. and YAMANE, T.	
Notes on the food of <i>Pleurogrammus azonus</i> taken from the Western coast of Hokkaido	108

Seasonal Variations of Minor Chemical Constituents in the Waters of the Zunan-Kuroshio Region. I.* On Nitrogen-phosphorus Content Ratio with the Behaviors of Nitrate and Phosphate

By Rinnosuke FUKAI

(Received March 20, 1952)

Introduction

Whereas a large number of observations have been made on nutrient salts in sea water in various periods as well as in various localities of Europe and America, observations made in the western Pacific near Japan have been restricted to coastal waters and such observations were seldom carried out during and after the war.

Determinations of nutrient salts in sea water have been made by the present author on the waters of the Zunan-Kuroshio region, where the Kuroshio, a warm current, is passing over the Izu submarine ridge, in connection with studies on other hydrographical conditions and fisheries resources.

In the present paper, data concerning nitrate and phosphate determinations which were made by the present author are selected from those concerning the observations which had been made from January 1950 to February 1951, by the author and other workers, and their seasonal variations are investigated with reference to N-P ratio.

The relationship between the contents of nitrate-nitrogen and those of phosphate-phosphorus in the sea water, was first suggested by Harvey⁽¹⁾ in 1928. Later, it was discussed by Redfield,⁽²⁾ Cooper,⁽³⁾ Fleming⁽⁴⁾ and other workers. Of the normal ratio of nitrate-N/phosphate-P, the value, 6.8 (by weight), which was proposed by Cooper is widely accepted.

The purpose of this study is as follows: to answer the question whether the normal ratio of N/P can be accepted for the waters of the Zunan-Kuroshio region, and if any deviation from the normal ratio is found, whether it has a connection with other conditions.

Analytical Methods Adopted

For nitrate: Colorimetric determination with Harvey's reduced strychnine reagent.⁽⁵⁾

For phosphate: Denigès-Atkins' method.⁽⁶⁾ Colorimetric determination with blue color resulting from the reaction with complex phosphomolybdic acid and the following reduction by stannous chloride solution.

Stations Under Consideration

Two stations were chosen on a line between Sunosaki and Hachijō as follows: Station 3, on the shelf slope about 20 miles south of Sunosaki (Lat. 34°40'N, Long. 139°45'E); Station 6, in the main current of the Kuroshio (Lat. 33°50'N, Long. 139°45'E). (Fig. 1)

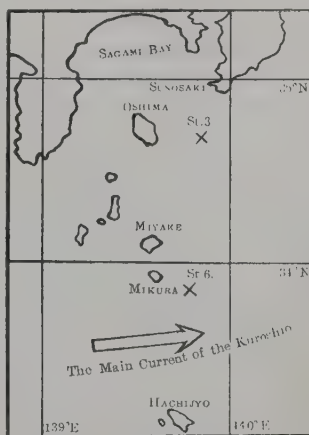


Fig. 1.—Stations under consideration.

Results and Discussion

Attention is called to the fact that in the sea region under examination, the spacial position of the Kuroshio itself may be altered

* Contribution B. No. 64 from Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, Tokyo, Japan.

(1) H. W. Harvey, "Biological chemistry and physics of sea water", Cambridge University press, 1928, p. 48.

(2) A. C. Redfield, "James Johnstone Mem. Vol.", 1934, p. 178.

(3) L. H. N. Cooper, *J. Mar. Biol. Assoc.*, **22**, 177 (1938).

(4) R. H. Fleming, "Proc. Sixth Pacific Sci. Congress", Vol. 3 (1939).

(5) H. Wattenberg, *Rapp. et Proc.-Verb. des Réunions*, **103**, 1 (1937).

(6) R. J. Robinson, *J. Mar. Res.*, **7**, 33 (1948).

in course of time. If so, variations in contents of chemical substances which appear in such spacially fixed stations do not always represent those that relate to seasonal changes. From hydrographical data, however, it can be assumed on the whole that a stationary state has been reached in so far as the current is considered.

Considering the data, water columns are assumed, and the columns are divided into several parts in which the integral mean concentrations of chemical substances are calculated (in order to avoid fluctuation of individual datum). Based upon these values, the values of N/P are calculated in each part of the water columns for each month. The vertical distributions of these ratios for each month are shown in Fig. 2 (at Station 3) and Fig. 3 (at Station 6).

In these figures, vertical broken lines represent the normal value of N/P, proposed by Cooper. If the values of N/P in sea water remained constant and had the normal one, the points plotted in the figures should lie on the lines. The results obtained are not in good agreement. But this does not always give the conclusion that the actual values of N/P deviate from the normal one, since considerable errors accompany the estimation of chemical substances in sea water.

In order to obtain reliable ranges for the calculated values of N/P, probable maximum and minimum values of N/P were computed of each value, introducing the numerical values of probable maximum error given in Table 1

Table 1

Probable Maximum Errors in Determination			
found Nitrate-N ($\mu\text{g.}/\text{l.}$)	Error ($\mu\text{g.}/\text{l.}$)	found Phosphate-P ($\mu\text{g.}/\text{l.}$)	Error ($\mu\text{g.}/\text{l.}$)
< 25	± 5	< 20	± 2
25-50	± 10	20-50	± 3
50-100	± 15	> 50	± 5
100-300	± 20		
> 300	± 30		

in the computation. These probable ranges are shown by two dotted curves for each month in the figures. Then, it can be considered that the deviations from the normal ratio take place only when the normal lines do not lie between two dotted curves.

In Fig. 2, from these points of view, nitrate content below subsurface layers was relatively higher than phosphate content in January and February 1950, while in March and April 1950 and February 1951, phosphate content was predominant. Although these variations in vertical distribution of N/P might suggest some character of a phenomenon occurring in this sea region, any conclusion may not be given until further observations will be accumulated.

In Fig. 3, the distribution of N/P for each month are regular except those in May and July, 1950. In upper layers (0-200 m.) the ratios are much lower than the normal ratio. On the contrary, in deep layers (400-800 m.)

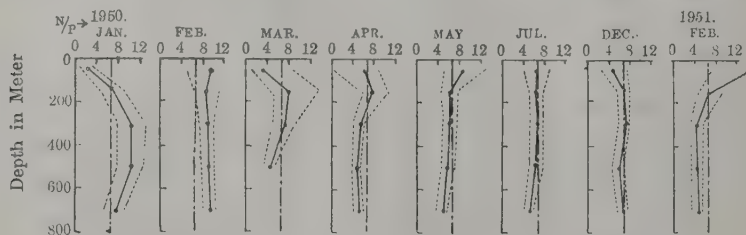


Fig. 2.—Vertical distribution of N-P ratios for each month (at Station 3).

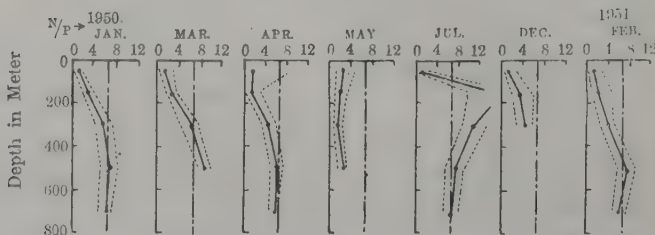


Fig. 3.—Vertical distribution of N-P ratios for each month (at Station 6).

the ratios are nearly equal to the normal ratio.

The average values of N/P in these regular cases are 1.4 and 6.9 for upper layers and deep layers, respectively. The rejection limits are 0-2.8 for upper layers and 4.7-9.1 for deep layers (level of significance: 0.05). These values indicate the possibility of difference of water masses that are present in upper and lower layers.

It is a remarkable fact that the values of N/P in May and July 1950, deviated considerably not only from the normal ratio but also they deviated in opposite directions from each other.

In order to examine the processes of deviation from the normal ratio systematically, the rates of change in nitrate, $\delta[N]/\delta t$, and phosphate, $\delta[P]/\delta t$, were computed. Further, on the base of $\delta[N]/\delta t$, theoretical rates of change of phosphate, $\delta[P']/\delta t$, were also computed. These computations were based upon the assumption that phosphate was accompanied in the ratio of 6.8 by nitrate.

The values of $\delta[P]/\delta t - \delta[P']/\delta t$ are given in Table 2. Due to the experimental errors introduced in the computations, it is impossible

occurred in this sea region.

As the causes of deviation, the following may be assumed:

1. The effect of coastal water masses in which the ratio of N/P is different from the normal ratio.

2. Increase in amount of planktons, of which the N/P ratios are widely different from the normal ratio.

3. Difference in rates with which nitrate and phosphate are regenerated in decomposition processes of dead marine organisms.

It is difficult to decide among these three causes, which one is the most probable for the elucidation. But in view of the peculiar features of the sea region under question, (1) should be discarded. (2) is the most improbable one. Consequently, (3) is the most probable. But plankton populations in the upper layers of the Kuroshio in the region under question correspond to phosphorus content equivalent to 0.5-2 $\mu\text{g./l.}$, and it can not give a decisive explanation for the deviation of N/P in the intermediate layers. Abundant plankton populations, such as found in the Oyashio, which is a cold current originating in the northern part of the North Pacific and penetrating under the Kuroshio, must be taken into consideration as the cause of deviation in N/P.

Summary

Data of nitrate and phosphate determinations have been selected from those of the Zunan-Kuroshio observations which were made from January, 1950 to February, 1951, and their seasonal variations were investigated with reference to N/P ratio.

As a result, it was proved that no change was recognised in deep layers (400-800 m.) at Station 6 (in the main current of the Kuroshio) throughout the period, but deviations from Cooper's normal ratio were found in surface and subsurface layers. The cause of these deviations may partly be due to the decomposition processes of dead marine organisms.

The author is sincerely indebted to Prof. K. Kimura, Dr. Garbin, Dr. M. Migita and Dr. T. Abe for their kindness in giving him critical discussions of this subject-matter.

*Tokai Regional Fisheries Research Laboratory,
Tokyo, Japan.*

Table 2

Values of $\delta[P]/\delta t - \delta[P']/\delta t$ in Each Layer for Each Period (unit: $\mu\text{g./l./month}$)					
Depth(m.)	0	100	200	400	600
	100	200	400	600	800
at Station 3					
'50 JAN. -FEB.	-10	-4	+1	-2	-16
FEB. -MAR.	+4	+2	+6	+29*	
MAR. -APR.	-3	+1	+14	+4	
APR. -MAY	-2	+5	-7	-13	+6
MAY -JUL.	+1	0	0	-2	+3
'50 DEC. -'51 FEB.	-3	0	+5	+3	+11*
at Station 6					
'50 JAN. -MAR.	-2	-1	0	-4	
MAR. -APR.	-5	-4	+3	-2	
APR. -MAY	+2	+3	+17*	+36*	
MAY -JUL.	-1	-6*	-14*	-20*	
'50 DEC. -'51 FEB.	0	-1	-1		

to deduce the correlation between nitrate and phosphate from most of the values. But from the values which were marked by *, it can be concluded that net increase or decrease of phosphate has occurred.

As above mentioned, it is evident that the deviations from Cooper's normal ratio have

能登半島近海におけるホツケの放流試験(豫報)

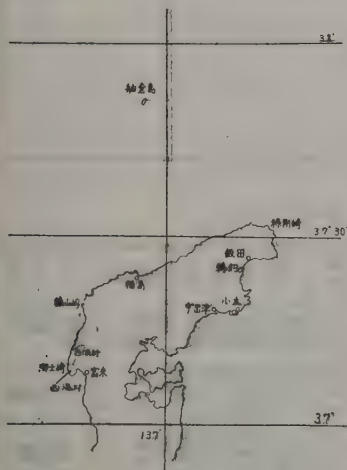
阿 部 宗 明 (東海区水産研究所)

市 川 善 三 郎 (石川県水産試験場)

Preliminary report on the tagging experiments of the "Hokke", *Pleurogrammus azonus* JORDAN et METZ, carried out in Japan Sea off the coasts of Noto Peninsula

Tokiharu ABE & Zenzaburo ICHKAWA

Of the 337 tagged *Pleurogrammus azonus* released from off the coasts of Noto Peninsula during March 31, 1949—March 29, 1950, 56 have been recovered (percentage of recapture being 17) all from the vicinity of the peninsula. The writers are looking forward to obtaining further records or informations concerning the recovery of the tagged fishes.



ホツケ *Pleurogrammus azonus* JORDAN et METZ が始めて記載せられたのは朝鮮西海岸の鎮南浦産の標本についてであつた。(13)。近年、北海道周辺、青森県の日本海側、秋田県、山形県、新潟県等でホツケが相当量漁獲せられているが、このホツケははたして朝鮮西海岸のものといかなる関係にあるものであろうか。筆者はオラスカ方面のキタノホツケ *Pleurogrammus monopterygius* (PALLAS) の標本(ワシントン大学水産学部、A. W. HERRE 博士の御好意によるもの)及び朝鮮東海岸のホツケの標本(UN-FAO、水産部韓国代表鄭文基氏の御好意によるもの)を極めて小数ではあるが入手し、北日本産のホツケと比較することができたが、石川県から朝鮮及び沿海州にかけてのホツケに関する研究資料が不充分で、まだ纏めて報告する域に達していない。筆者が下に述べる処は、漁業に従事しておられる方々並びに研究者の方々に、いままでの経過の一部を報告して、標識魚再捕等に関し一段の御助力をお願い致したいためのものである。

筆者の一人(阿部)は昭和24年3月末、当時の農林省水産試験場長田内森三郎博士、同場川名武技官の御配慮により、富山、石川両県下へ出張し、魚津、瀧川、宇出郡、輪島、金石等々訪れて、ホツケに関する聴取り調査と標本採集を行つた。たまたま、石川県水産試験場長菅野六郎氏がホツケの標識放流を実施したいとの意向をもつておられたので、早速農林省水産試験場と石川県水産試験場と共同でこの放流試験を開始し、昭和25年春まで少しづつ放流したところ、かなりのホツケが再捕せられたのである。

この放流試験は全く下表に記した多くの漁業者の方々、その後誕生した日本海区水産研究所の加藤源治技官、伊東祐方技官等の御努力によつて実施せられたものであつて、ここに謹んで上記の方々に感謝の意を表したいと思ふ。

※ JORDAN と METZ が鎮南浦からの標本として報告したものは、何かの間違いで朝鮮東岸あるいは南岸のものではなかつたかと疑ふこともできる事情がないわけではない。

昭和 24 年 宇田津附近から放流したもの

放流魚 標識番号	放流 尾数	放流 年月日	放流地	放流者	備 考	再捕魚 標識番号	再捕 尾数	再捕 年月日	再捕地	再捕者	備 考
1501— 1506	6	3月31日	宇田津 LTH SE 0.5遡	寺下 俊一氏	平均体重 110匁	1505	1	昭和24年 4月11日 午前 8時	三波村字 藤 浪 柳倉地先	下野 栄作氏	漁具：底 綱 当日漁 獲物：ホツ ケ3尾、カ レ12尾、 メバル(小) 500匁
1507— 1512	6	4月 1日	〃	〃							
1513— 1516	4	4月 2日	〃	〃		1516	1	昭和24年 5月 3日	小 木 町 羽根地先	川尻 善五郎氏	漁具：底 綱 水深：24尋
1517— 1520	4	4月 3日	〃	〃							

昭和 24 年 鳳至郡鶴川町附近から放流したもの

放流魚 標識番号	放流 尾数	放流 年月日	放流地	放流者	備 考	再捕魚 標識番号	再捕 尾数	再捕 年月日	再捕地	再捕者	備 考
2106— 2108	3	5月 4日	鳳川町地先 1200間沖	谷 喜作氏	平均体重 60匁						
2109— 2112	4	5月11日	〃 500間沖	〃	〃						
2113— 2116	4	5月15日	〃 500間沖	〃	〃						

昭和 24 年 小本町字羽根から放流したもの(1)

放流魚 標識番号	放流 尾数	放流 年月日	放流地	放流者	備 考	再捕魚 標識番号	再捕 尾数	再捕 年月日	再捕地	再捕者	備 考
2201— 2210	10	5月 5日	小本町字 羽根17~ 19尋	川本 利作氏	平均体重 120匁	2204	1	昭和24年 12月18日	藤岡町北 微西21遡	釣鶴 次郎氏	機船底曳 綱
						2206	1	昭和25年 4月27日 朝	宇田津町南 微東 0.5遡 水深10尋	寺下 佐一氏	イカ角綱
						2208	1	同年 1月16日 午後 2時	藤岡(飯田 の南)沖3遡 水深130尋	橋本 孝平氏	鱈延縄
2211— 2215	5	5月 6日	〃	〃	平均体重 60匁						
2216— 2220	15	5月 8日	〃	〃	100匁	2220	1	同年 3月25日	小本町郷沖 約 2遡 水深150尋	宇田津町 石切 伊佐野氏	鮫 延 縄 165匁
						2223	1	同年 4月29日 午前 6時	小本町小浦 地先 水深19尋	山下 作太郎氏	底 罾 網 (240匁?)
						2225	1	昭和24年 5月14日	宇田津(遠 島)南東 水深35尋	宇田津町 定置網組 合	鮫大敷網
2231— 2240	10	5月 9日	〃	〃	100匁	2240	1	昭和25年 2月 5日	珠洲郡宝立 町字鶴岡 2,000米沖	九十漁業 部	鱈底罾網 140匁

2241— 2245	5	5月16日	〃	〃	平均体重 120匁	2242	1	昭和24年 6月15日	宇田津南 7湊 附近	山口 大松氏	鮎 延 繩
2246— 2250	5	5月18日	〃	〃	平均体重 90匁						

昭和 24 年 小 木 町 宇 羽 根 から 放 流 し た も の (2)

放 流 魚 標識番号	放流 尾数	放 流 年 月 日	放 流 地	放 流 者	備 考	再 捕 魚 標識番号	再 捕 尾数	再 捕 年 月 日	再 捕 地	再 捕 者	備 考
2251— 2254— 2255	3	5月7日	小木町宇羽根沖（水深22尋）	川尻 清	3尾で 340匁	2255	1	昭和24年 5月19日	小木町真 脇沖水深 約 150尋	同地 樺田 氏	延 繩
2256— 2258 2261	4	〃	〃 （水深13尋）	〃	4尾で 420匁						
2252 2262 2263	3	5月11日	〃 （水深23尋）	〃	3尾で 315匁	2252	1	不明 多分同月	小木町宇 小浦地先 水深15尋	山下実氏	底 籠 網 体重 123匁
2264 2265	2	〃	〃 （水深13尋）	〃	2尾で 230匁						
2266— 2268 2253 2260	5	〃	〃 （水深23尋）	〃	5尾で 450匁	2260	1	昭和25年 1月17日	磯別岬北 微西18湊 水深 120尋	中野 政二郎	機船底曳 網体重 100匁 当日1網 平均100 匁合計の 60匁のホ ッケを漁 獲す
2259 2269 2270	3	5月24日	〃 （水深不明）	〃	3尾で 305匁						
2271— 2273	3	5月26日	〃 （水深不明）	〃	3尾で 245匁						
2276 2277	2	5月27日	〃 （水深13尋）	〃	2尾で 180匁						
2274 2275	2	5月29日	〃 （水深23尋）	〃	2尾で 195匁						
2278	1	5月30日	〃 （水深13尋）	〃	1尾で 90匁						
2279— 2283	4	6月1日	〃 （水深13尋）	〃	4尾で 445匁						
2284	1	6月1日	〃 （水深23尋）	〃	1尾で 85匁						
2285 2286 2289 2290	4	6月3日	〃 （水深23尋）	〃	1尾平均 体重 100匁						
2287 2288	2	6月5日	〃 （水深23尋）	〃	〃 78匁						
2291 2292 2294	3	6月6日	〃 （水深13尋）	〃	〃 55匁						
2293 2295	2	〃	〃 （水深23尋）	〃	〃 90匁						
2296	1	6月7日	〃 （水深23尋）	〃	〃 80匁						
2297— 2299	3	〃	〃 （水深13尋）	〃	〃 97匁						

2300	1	〃	(水深23尋)	〃	95匁						
------	---	---	---------	---	-----	--	--	--	--	--	--

昭和 24 年 羽咋郡西海村附近から放流したもの

放流魚 標識番号	放流 尾数	放流 年月日	放流地	放流者	備考	再捕魚 標識番号	再捕 尾数	再捕 年月日	再捕地	再捕者	備考
1541 1545	5	4月29日 午後5時	西海村風 戸地先約600 間沖西海2号網 (18尋)	山寺 正忠氏		1545	1	昭和25年 1月16日	舩倉島南 西5厘、 水深150尋	紺谷 栄作氏	機船底曳 網にて採 集した魚 を針金で 体中に喰 込みに損 傷あり。524 尾、頭長 95匁、頭 平均60匁 合計250 匁のホツ ケを得た
1546— 1550	5	〃	西海村風無 地先約600 間沖西海1号網 (23尋)	〃		1547	1	昭和24年 5月11日	放流魚の とれた網 と同じ網 の位置	山寺 敏之氏	
1551— 1555	5	5月1日 午前6時	上記2号網	〃		1551	1	同 年 5月3日 午前8時	放流魚の とれた網 の700間 西方にあ る1号網	山寺 正忠氏	
						1554	1	昭和25年 4月26日 午後6時	風戸池 1000米 鮎落網2号	山寺 敏之氏	
1556— 1560	5	〃	上記1号網	〃		1557	1	同 年 4月22日 午前6時	羽咋郡西海 村松ヶ下防 波堤 沖合150米	錢谷 金太郎氏	底置網
1561— 1565	5	5月4日 午前6時	上記2号網	〃		1558	1	同 年 4月19日	猿山沖合 10厘	輪島崎廻 業協同組 合	延縄
1566— 1570	5	〃	上記1号網	〃							
1551 (再度 使用)	1	〃	上記2号網	〃		1551	1	昭和24年 5月11日 午後4時	富来町	渡辺 半七郎氏	定置網 体重 約140匁
1901— 1910	10	5月9日 午前6時	上記2号網	〃	平均体重 150匁	1901	1	昭和25年 3月3日 午前4時	羽咋郡西海 村松ヶ下防 波堤 南東200米	錢谷 金太郎氏	鰈底置網 (水深 60尋)
						1906 1908	2	昭和26年 4月2日 午前6時	羽咋郡西海 村小ヶ崎 南200間	加能 浅七氏	底置網
1951— 1957	7	〃	上記1号網	〃	〃 150匁						
1911— 1913	9	5月11日 午前6時	上記2号網	〃	〃 150匁						
1958— 1980	23	5月11日 午前6時	上記1号網	〃	〃 150匁	1962	1	同 年 3月20日 午前6時	羽咋郡西海 村字風戸 小ヶ崎 南200間	紺谷 直之氏	底置網
						1972	1	昭和25年 3月20日 午前6時	羽咋郡西海 村字風戸 小ヶ崎南東 200米7尋	山寺 敏之氏	〃 150匁

						1977	1	同年 4月3日 午前6時	羽咋郡西 海村松ヶ 下防波堤 南350米	〃	〃
1931— 1940	10	5月13日 午後5時	上記2号網	〃	150匁	1934	1	同年 3月16日	羽咋郡西 海村西500間	不明 (伊東祐 方技官よ り転送)	刺網
						1936	1	昭和24年 5月13日 600間沖 (?)	羽咋郡西 海村風無	不明	ハチメ延縄
						1940	1	同年 5月20日	羽咋郡西 海村ノ浦 地先300間 沖	上滝 源五郎氏	底鰯網
1920— 1930 1941 1950	21	5月14日 午後5時	上記2号網	〃	150匁	1200	1	昭和25年 4月7日	羽咋郡西 海村松ヶ 下防波堤 南東250米	谷内 忠太郎氏	底鰯網
						1943	1	昭和24年 5月19日 午後5時	羽咋郡宮 来町池合 1里	浜辺 半七郎氏	鮎大謀網 125匁
						1944	1	昭和25年 1月25日	20.3'E 37° 53.2'N 137° 18.0'E 37° 51.6'N 附近	折戸 房次郎氏	機船底曳 網当日同 地でホツ ケ500匁 漁獲され た
						1947	1	同年 1月5日	舩倉島東 方8漣	海幸丸 (生地町)	145匁
1981— 2000	20	5月19日 午後5時	上記1号網	〃	150匁	1982	1	昭和26年 12月23日	舩倉島 近海	逢坂 清助氏	底曳網

昭和25年 羽咋郡西海村附近から放流したもの

放流魚 標識番号	放流 尾数	放流 年月日	放流地	放流者	備考	再捕魚 標識番号	再捕 尾数	再捕 年月日	再捕地	再捕者	備考
1801 1804 1805 1808 1810	5	3月21日 午前6時	松ヶ下防波 堤南300米 山寺敏之網	山寺 正忠氏	1尾平均 体重 150匁	1801	1	昭和25年 4月3日	猿山沖5漣	第二 公益丸	手繰網
						1805	1	同年 4月26日 午後6時	羽咋郡西 海村風無沖 1000米 斷落網1号	山寺 敏之氏	
						1808	1	同年 3月22日 午後4時	羽咋郡西 海村風無沖 小ヶ崎南200間	綿谷 直之氏	底鰯網
1803 1809	2	3月22日 午後4時	〃	〃							
1802 1806 1807	3	3月24日 午後4時	〃	〃		1802	1	同年 3月27日 朝	羽咋郡西 海村風無 共同角網	上滝 源五郎氏	
						1807	1	同年 4月24日 午前6時	羽咋郡西 海村字風 無沖1000 米斷落網 2号	山寺 敏之氏	
1811 1812 1813 1814	4	3月25日 午後4時	風戸小ヶ崎 東200米 山寺敏之網	〃		1811	1	同年 3月27日 朝	羽咋郡西 海村字風 無共同角 網	上滝 源五郎氏	

						1812	1	同 年 3月27日 午前 6時	羽咋郡西 海村風戸 小ヶ崎 南東250米	小川 庄作氏	底鰯網
1815— 1820	4	3月27日 午前 6時	山寺敏之網	〃		1816	1	同 年 4月12日 午前 6時	〃 東200米	山寺 敏之氏	底鰯網
1881— 1890	10	3月27日 午前 6時	風戸小ヶ 崎東南東 250米 小 川庄作網	〃		1883	1	同 年 5月 7日	羽咋郡西 部村原地 先永野彌 平氏落網	永野 彌平氏 永野 茂樹氏	体長1.18寸 前後腹の 元氣。他の ウケ 6尾と 共に採捕
1821— 1830	10	3月27日 午後 4時	風戸小ヶ崎 東 200米 山寺敏之網	〃		1829	1	同 年 3月30日 午前 6時	海士崎沖 合 500米	小川 一男氏	延 網
1831— 1840	10	3月28日 午前 6時	松ヶ下防波 堤南300米 山寺敏之網	〃		1832	1	同 年 5月 5日	羽咋郡西 海村地先 網	橋本 嘉一郎氏	
						1834	1	昭和26年 4月28日	羽咋郡西 部村漁業 協同組合 底鰯網	左の組合	
						1838	1	昭和25年 3月29日 午前 6時	羽咋郡西 海村松ヶ 下防波堤 南350米	谷内 忠太郎氏	底鰯網
						1839	1	同 年 3月31日 午前 6時	羽咋郡西 海村小ヶ 崎南 300米	加能 浅七氏	〃
1891— 1898	3	3月28日 午前 6時	風戸小ヶ崎 南東 250米 小川庄作網	〃							
1841— 1850	10	3月28日 午後 4時	松ヶ下防波 堤南300米 山寺敏之氏	〃		1843	1	昭和26年 4月 2日 午前 6時	羽咋郡西 海村風戸 小ヶ崎南 300間	加能 浅七氏	〃
						1846	1	昭和25年 3月29日 午前 6時	〃 南東 200米	山寺 敏之氏	〃
						1850	1	同 年 5月 5日 午後 4時	羽咋郡西 海村風戸 沖1000米 落網 2号	〃	
						1849	1	昭和26年 5月 4日 午後 5時	羽咋郡西 海村風戸 小ヶ崎南 600間 大鰯網	〃	
1851— 1860	10	3月29日 午後 4時	風戸小ヶ崎 東200米 山寺敏之氏	〃		1851 1857	2	昭和25年 3月30日 午前 6時	羽咋郡西 海村風戸 小ヶ崎東 150米	蒲岡 栄作氏	〃
						1859	1	同 年 4月 2日 午前 6時	羽咋郡西 海村松ヶ 下防波堤 南350米	山寺 敏之氏	〃
						1860	1	同 年 3月30日 午前 6時	羽咋郡西 海村風無 網台南東 300米	森岡 五平氏	〃

上の表に見られる通り、能登半島から放流した337尾のホッケ中56尾(約17%)が再捕されたわけであるが、再捕地はいずれも放流地から左程遠方ではなく、今まで知られているかぎりでは全部能登半島附近で再捕されている。石川県以外の府県で再捕せられているものがあつたら、何卒御教示いただきたく、お願い申上げる次第である。

湖沼に於ける「ワカサギ」「オイカワ」の 趨光性に就いて

川田 三 郎・吉 牟 田 長 生 外四名

(東海区水産研究所)

Fresh-water Fish, *Hypomesus olidus* and *Zacco platypus*
are Attracted by Artificial Light

Saburo KAWADA and Chosei YOSHIMUTA

An experiment carried out at Lake Sagami, Kanagawa Prefecture, on February, 1952, it was revealed that the two species of fresh-water fish are attracted by either glow-lamp (200w and 40w) or fluorescent lamp (blue, blue white, pink, day-light and green). The behavior of fish toward light or positive phototaxis was detected by such fishing gears as lift-net, gill-net and angling as well as fish-finder (50kc). the detection being made as to the time and intensity against each lighting.

I. 緒 言

大部分が年魚であると云われている「ワカサギ」を漁獲せずに放置することは、資源的に淡水漁業にとつては大きな損失であるので、「ワカサギ」に対する効果的な多獲漁法考案目的で、集魚灯を併用する有効集約的漁法という観点から、該魚の光に対する趨光性を確認せんとしたものである。

「ワカサギ」の趨光性について文献の調査をしたが、寡聞にして見当らなかつたので、後述の各種灯具を使用し、集魚の状態の確認手段として、魚探機による検知と併せて漁具を用いて採捕するという方法をとつた。

此の実験に当つて、東海区水研、高山部長の御指導に對し、又淡水水研、黒沼所長並びに、相模湖支所の方々の御協力に對し深謝する。

II. 実 験 要 領

(1) 実験場所及年月日

神奈川県相模湖

昭和 27 年 2 月 18 日～20 日

(2) 試験時間・18 時 50 分試験開始・気温 3.5°C

水温 6°C・天候小雪・月令 23 日・風力 0

(3) 実験使用設備

(イ) 操作は淡水研の 2 隻のモータボートに依る。

(ロ) 漁具として棒受網 1 統・刺網 2 統・釣具 3 組 (第

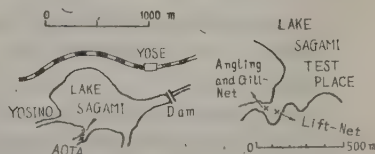


Fig. 1. Lake Sagami, showing the point of experiment.

1952 年 10 月 3 日受理 東海区水産研究所業績 I 第 68 号 (印刷費負担)

Ⅱ 図)

(ハ) 魚探機は 50kc 乾式記録式・2 段記録式 100 米用・増巾利得 150 db・共振方式 DW 式・振動子ニッケル磁歪角型・記録紙電気破断記録紙

(ニ) 灯具としては、24 V 120 AH 蓄電池 1 組・12 V 40 W・24 V 200 W 各 2 本・同上水中灯各 1 本・20 W 螢光灯 (青・青白・昼光・緑・桃) 各灯 1 本

(ホ) その他水中照度計 (0~100, 0~5000 LUX) 一式・水温計 2 本

(ヘ) 試験の経過 第 1 法 (第 Ⅱ 図) (棒受網と魚探機を併用して確認) 2 月 18 日・月令 23 日、選定した場所 Ⅰ 図に於いて予め「おいかわ丸」に装備した魚探機を運転し、測深すると共に試験位置を定め、引続き集魚灯を水上 1 米に点灯し集魚を待機、点灯 10 分で魚群らしい記録が、水深 4.5~6 米に現われる。(水面よりの観察は透明度悪いため、魚影認められず) 魚群記録確認のため、消灯すると記録著しく薄くなる状態のもとで試験開始、各種灯点灯 10 分毎に棒受網を操作して、その漁獲魚

Table 1. Detection of fishes, by means of lift-net attracted by various kinds of light, with number of fish caught by the gear 10 minutes after lighting.

Wattage		200	40	2, 20	20	20	20	20
Kind of light		24V glow-lamp	12V glow-lamp	Blue white fluorescent lamp	Blue white	Green f. l.	Day-light	Pink
Lux	Directly above surface	120	40	80	55	60	52	24
	1m below surface	100	16	27	20	25	16	12
	2 m below surface	30	3	7	5	6	4	2
Species and number of fish caught		3 <i>H. olidus</i>	4 <i>H. olidus</i>	4 <i>H. olidus</i> 4 <i>Z. platypus</i> 1 <i>T. hakoneusis</i>	2 <i>H. olidus</i> 1 <i>Z. platypus</i>	2 <i>H. olidus</i> 1 <i>Z. platypus</i>	1 <i>Z. platypus</i>	1 <i>H. olidus</i>
Position of light set		One meter above surface	2 meters below surface	one meter above surface	"	"	"	"

Notes : no fish were caught after the light off.

種、匹数を第 1 表の如く比較した。

この間、点灯時には魚探機に魚群の回游の状態が記録紙上に断続し、はつきりした影像として現われるが、消灯時には極めて薄く像は消失するという現象が、くり返えされた。

第 2 法 (第 Ⅳ 図) (刺網及釣具と魚探機を併用して確認) 第 1 法に準じ、集つた「ワカサギ」がほぼ灯を中心にして、不規則な游泳行動をしている状態が、魚探機によつて窺われるので、光による集魚範囲を知る為、Ⅳ 図に示す如く、試験刺網を投網し、各灯 20 分点灯後揚網し、対照網 (灯より約 50 米離れた) との撈獲魚数を比較した。

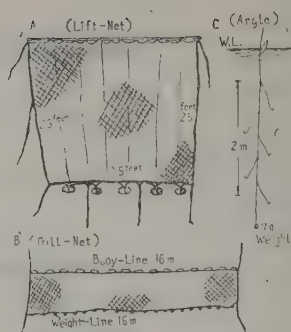


Fig. 2. Three types of fishing gears used;

- Lift-net with reef-knot cotton mesh 1.4cm in stretched length.
- Gill-net with reef-knot cotton mesh 2cm in stretched length.
- Hooks and line with buoy and weight.

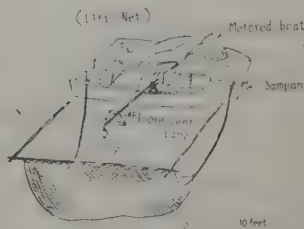


Fig. 3. Set-up of lighting and lift-net on the water.

Table 2. Detection of *H. olidus*. by means of angling and gill-net attracted by various kinds of light. For Line number, see Fig. V.

Kind of light and its position.		24v 200w glow-lamp set 2m. below surface.	2 20w blue-white flourescent lamps set 1m. above surface.
Gill-net	Lighted area.	10 <i>H. olidus</i> caught 5m. apart from light.	6 <i>H. olidus</i> caught 5m. apart from light.
	Un-lighted area.	No fish caught.	No fish caught.
Hooks and line	Lighted area.	Line No.3-9 nibblings and 3 catches in 20 minutes Lines Nos. 1 and 2-7 catches in 20 minutes.	Line No.3-5 nibblings and 2 catches in 15 minutes Lines Nos. 1 and 2-12 catches in 15 minutes.
	Un-lighted area.	Line No. 4-2 nibblings and no catch in 20 minutes.	Line No. 4- no nibbling, no catch in 15 minutes.

一方舟上に於いてV図の如く、釣具を以つて明暗水域の別、灯よりの距離別に位置した釣漁法を試みた。(第2表)

II. 試験の結果

第1法及第2法による結果については、第1表、第2表に示す通りであつて、結論として魚探機では点灯時に魚群影像記録が得られるのに対し、消灯することによつて影像は消滅する。又漁具操作に於いては、明水域で漁獲されるのに対して、暗水域では各漁具共漁獲はなかつた。

魚群の游泳層は魚探機記録で大体 4~5.5 米 (VII図)、刺網で5米釣具で4米であつた。棒受による漁獲は游泳層に比して網丈が短いので、効果が少かつたものと史料される。

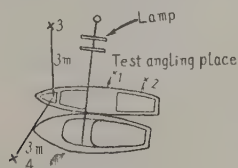


Fig. 5. Set-up of boats anglers on board and lighting; crosses showing the position of hooks and line. Figures show Line Number (See Table 2).

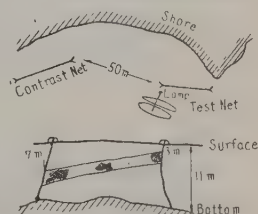


Fig. 4. Set-up of lighting and gill-net, showing horizontal (upper figure) and vertical view.

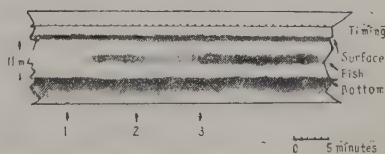


Fig. 6. Recording of *H. olidus* school on the drum of fish-finder;
1. light (2,40w blue white flourescent lamps) on.
2. light off.
3. light on. Redrawn from the record on the drum.

IV. 考 察

集魚灯の試験としては、対象試験魚の光に対する順応(馴れ)を考慮に入れる必要があるので、集魚試験時間を極力短く(10分)して、集魚量の有無及多寡より趨光性有無の調査に主眼を置いた。集魚灯の照度、色光別による「ワカサギ」集魚量の相違は、実験回数の少い事と相俟つて結果をまとめ難い。この点については尙回を重ねて実験しなければならない。

従来の漁法である釣及び刺網の操作時間は、一般に夕暮薄明の時に行われ、成果を上げてゐる。

釣は経験上日中は喰いが悪く、夜中は釣れないとされてゐる。

これから推して「ワカサギ」の光に対する習性としては、或る一定範囲の明るさを条件に、索餌乃至は其の他の行動をなすものと推定されるので、集魚灯の適當の明きは「ワカサギ」集魚上の重要な因子になるものと思われる。

尙この試験の実施季節が「ワカサギ」産卵期(2~3月)に当つてゐるので、光「エネルギー」が夜行性でない「ワカサギ」に対して、産卵の爲の行動に(+)効果としての、刺激源となつてゐるとも推定される(もつとも漁獲された「ワカサギ」の中約2割は既に放卵してゐる)従つて他の時期に於ける「ワカサギ」の趨光性が必ずしも正の値をとるとは、本実験のみでは断定出来ない。

魚群探知機に依る湖沼水深測量

川田三郎・吉牟田長生・外四名

(東海区水産研究所)

Sounding of an Inland Lake by Fish-Finder

Saburo KAWADA and Chosei YOSHIMUTA

A 50KC fish-finder (both recording- and Brown-tube- type) was used to sound a reservoir, Lake Sagami, Kanagawa Prefecture, in February and May, 1952. In the possibility of continuous survey (time saving) and easiness in the operation, the fish-finder was found to be superior over the sounding by means of lead-line. However, the roughness of bottom as well as the steep slope of lake basin required further test to expect more accuracy.

I 緒 言

魚群探知機を以つて、相模湖の水深測量を試みたので、以下その概要並に結果について述べる。

相模湖(1図)は、終戦後完成した人口湖で、京浜工業地帯への電力供給源として、重要な役目を果しているのみならず、淡水養殖の恰好な貯水池としてその意義を有する。

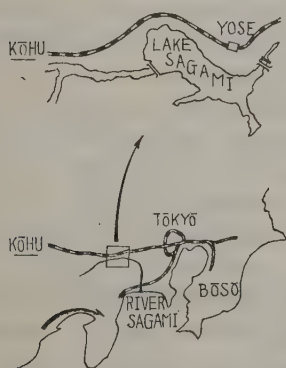


Fig. 1. Position of a reservoir where fish-finder was used.

然るに必要な貯水量の保持即ち湖水の増減に関しては、発電所としては需要電力に対し、円滑な発電操作を必要とする為、任意時間に排水を余儀なくされるので、湖水水位は急激に低下し、甚しい時は一夜の中に1.5米減水することもある。亦満水位面と最低水位面との差が、6~7米にもなるので、湖水に棲息する魚族の為には不都合が生じ、特に産卵期前後に於ける水位の激変は、其の魚族の繁殖に甚しい被害を与えるので、魚族保護の為には発電所当局側と、淡水研双方間に円滑な湖水水位保持操作に協定を設けることが望まれ、従つて湖底の変化等に対し深い関心が払われている。

水深の測量はこの種の協定の基礎資料たるのみならず有効貯水量の算出、漂砂堆積及魚族分布の状況調査等のため、尠くとも年1~2回実施する必要があるが、従来の「ロープ」による「レッド」法では、多くの労力と時間を要するので、之に代つて簡便な音響測深を行つてみたのである。*

本測量実施に當つては、東海区水研の高山部長、水産庁漁船研究室橋本技官の御指導を受け、尙終始淡水区水産研究所の黒沼所長及湖沼部の方々へ御協力を頂いたので深謝する。

1952年7月17日受理。東海水産研究所業績B第69号(印刷費負担)

* これについては昭和24年11月沖電気技術部に於いて、相模湖狭水路横断による測深を行つてゐる。

沖電気時報 Vol 1, 17 No. 1, 2.

II 実施概要

期 日 昭和27年2月20日(補足測定, 昭和27年5月26日)

場 所 神奈川県相模湖

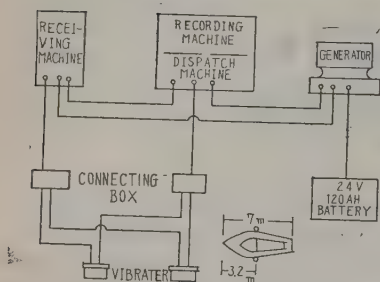


Fig. 2. Details of lining-up of fish-finder used in the lake survey, and a boat on which the apparatus equipped.

Frequency	50 kc
Oscillation Method	D. W. System
(Condenser	electric discharge)
Detection scope	100 m
Recorder paper	Electric Destruction Recorder Paper
	150mm Wide
Turning Speed Pen	48 r. p. m
Send Speed Paper	6mm/min
Amplifier	6SJ7×3 6V6×1
	5Z4×1 gain 150db
Recorder Graduation	6.7mm/depth 1m
	(Till 30m)

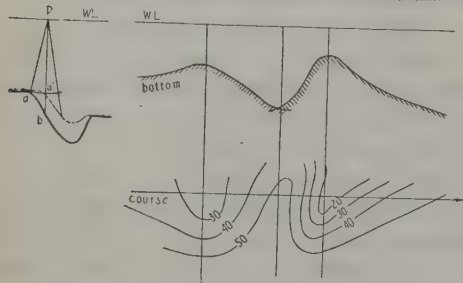


Fig. 3. Deviation of recorded bottom line from the actual bottom feature (left figure); actual depth (P.b) is recorded on the machine as Pa or Pa' due to the expansion of vibration beam toward bottom. Right figure shows also the duration of recorded bottom line from the actual bottom topography, the straight line indicating the course of survey. Polh diagrammatic drawing.

其他 満水位面(標高165米), 測深時水位(161.7米)
表面水温 $6^{\circ}\sim 7^{\circ}\text{C}$, 気温 11°C 快晴, 風向SSE, 風力 <1
魚探機**を試験船「おいかわ丸」(2重5P長さ7米巾2米)に仮装備し, 発受振動子**を船体中央部***両舷側に水面下40種に垂直に吊下げ, 前後左右に紐を以て固着し予め地上目標を定めて地図上に「マーク」された航路線上を, 一定速度(平均 $1.22\text{m/sec}=2.33\text{ mile/hour}$)で航行しつゝ, 魚探機を連続運転し各「コース」毎に符された記号に合わせて, 測深記録上に「マーク」した。

III 測深上の考慮

音響測深機としては, 水中減衰の小さい周波数を選定される関係上, 従来 14kc 附近を専ら使用されていたが, 之が魚探機へと発達し, 使用周波数も目的に応じて漸次高い周波数を用いられる傾向にあり, 為に小型軽量, 投射指向角の鋭敏性及記録分解能を高める等の特性をもつに至つた。

今回使用した 50kc 魚探機は, この意味に於いて魚探機を測深専用機として用いた一例である。

音響測深機による正確な測深結果を得る為には, 水中音速及記録ペンの走行時間が一定であり, 測定目盛尺及測深位置が正確であることを条件とする。

水中音速は 1500 m/sec を基準として, ペンの回転速度から測深目盛は 6.7 mm/1m に刻んであるが, 清水中では 1470 m/sec であるので, 測定精密度は 1% 誤差となる。「レツド」測深に比較して 40cm (水深 11m に於いて)であつた。

記録機の廻転速度は電源電圧が大巾に変動せぬ限り, 機構的に一定を保つことは容易である。

航路決定に際して, 船上から望見し得る明確な目標物二点を選定し, 航路上を真直に航行する様注意すると共に, 航行中「コース」始点より終点に至る間水流, 風等の原因で不安定であるから, 航路上出来るだけ多くの点

* 50 kc 魚群探知機 (2図)

** 発受振動子 (Vibrator) 純ニッケル製角型 (辺長 $9.3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$) 円錐投射角 24°

*** ○印 Vibrator の位置 (2図)

に於て「ベヤリング」法による船位の測定を行わねばならぬ。以上の条件を満たしても問題となるのは、測深機より発射される音響「ビーム」が或る拡がりを持つために、投射影面内の水底各処から等しく反射され、特に凹凸の甚しい地形では記録紙上で分析不能となる。(3図) 一方記録ペンが円弧を描いて回転するので、

水底が水平なる場合は良いが、斜面凹凸の地形では等しい歪を受けて記録されるので補正を要することになる。(4図)

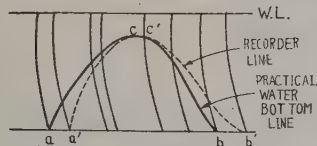


Fig. 4. Distorted recording of graph on arch-drum, requiring correction to obtain actual sounding.

IV 測定の結果

測深「コース」の数が少かつたことと「コース」上の船位決定には種々困難を伴うため、魚探機による相当精度の高い測深記録を得たのであるが、測深位置の「プロット」に若干の誤差あることを認めねばならぬ。

船速は約 2.33 mile/hour で水面も平穏であつたため「パイプレーダー」の装備位置及動作は至極良好であつた。

測深記録結果は5図に示す通りで、測深断面の長さは地図上の「コース」の始点、終点間に同長になる様に引伸して表示した。

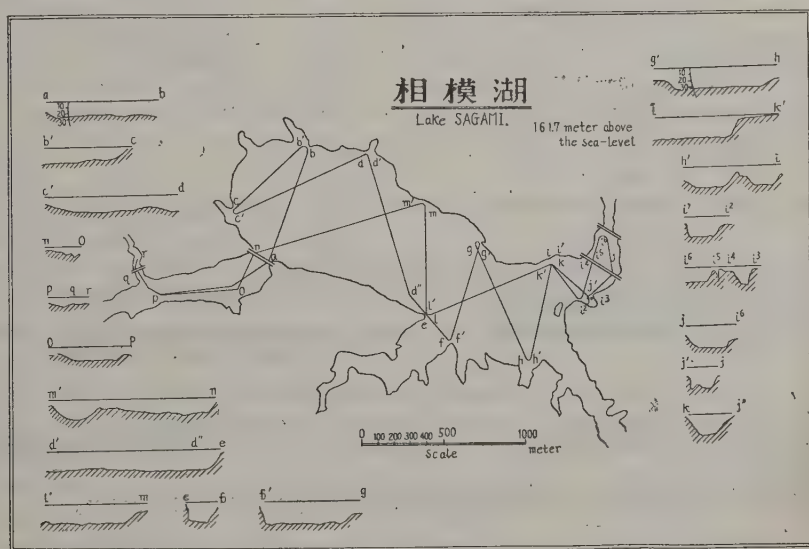


Fig. 5. Lake Sagami with the course of survey (straight lines), with corrected bottom configurations along each course.

図よりみて「ダム」完成当時の地底状況、特に旧相模川川底の地点が6~7年間の内に流入堆積された土砂のためにすつかり埋められ、湖心部の水底はほぼ平坦となつている底質の調査はレッドによつて、6図×印の地点について採掘確認を行つたが、何れも砂泥でその反射損失は9~11dbである。^{*5}

^{*5} この測定は昭和27年5月26日補足測定したものであつて、50 kc ズラウン管映像式を使用したものである。湖底平坦な水面を選定して図6に示す様に発振パイプレーダーを正しく下方に向けて超音波を

発振し、湖面よりの種々の距離にて受振器により、入射波と反射波を測定し、その不連続曲線により反射損を求めた。図8は発振器よりの音波の行程に対する音圧 (db) を示す曲線で、図中湖底に相当する線の左が入射波で、右が反射波である。左右曲線の海底に相当する線に於ける開きが、湖底に於ける反射損失を示す。そしてこの図から水中超音波の減衰は距離に反比例するという事もわかる。

図6 はその時その水面に於ける垂直温度分布を示すものである。

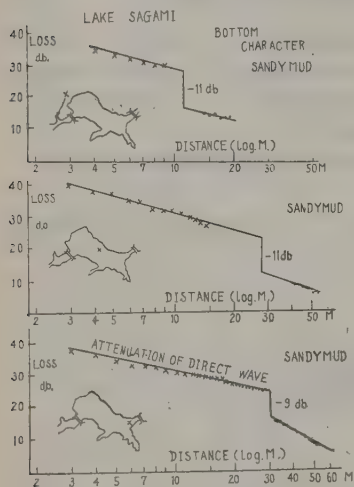


Fig. 6. Loss of sound reflection by bottom character at 3 points in lake, tested by Brown-tube detector. Crosses showing the distribution of attenuation of direct wave and the dots the same of indirect wave.

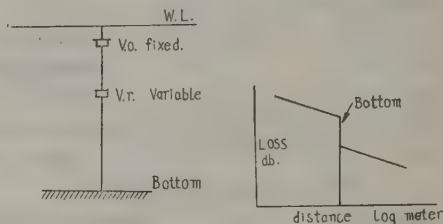


Fig. 1

Fig. 8

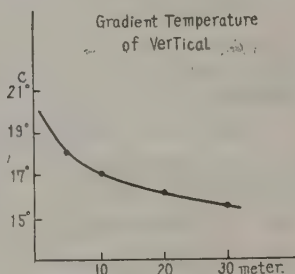


Fig. 9. Temperature gradient of Lake Sagami at middle, observed on May 29, 1952.

参 考

- 1) 橋本定寿 超音波測深並魚探の研究 (P. 21) に報ずるところによると、海底に於ける泥及砂泥は—5～—12.5db である。
- 2) 筆者の昭和26年11月11日、館山湾に於ける実験に於いて砂泥は —9～—10db である。

魚肉及び乳製品、マーガリン中の ビタミン A の定量法

平尾 秀一・山田充阿彌・菊地 嶺

(東海区水産研究所)

Determination of Vitamin A in Fish Meat, Dairy Products and Margarine
Shuichi HIRAO, Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

As the vitamin A content in fish meat is often very low, it is difficult to determine the vitamin A content by ultra-violet absorption method (Fig. 1, Table 3).

We found that the vitamin A content in fish meat could be determined by measuring with Beckman spectrophotometer the color reaction of unsaponifiable matter or its vitamin A fraction treated with activated alumina.

Our method is as follows ;

1. Extraction of fat ; 30~70 g. of fish meat is ground together with anhydrous Na_2SO_4 , extracted with ether several times. The ether is removed from the ether solution.
2. Extraction of unsaponifiable matter ; the fat thus obtained is saponified with alcoholic potash, and the unsaponifiable matter is extracted with ether, and the ether solution is evaporated.
3. Chromatography ; the vitamin A fraction is taken from unsaponifiable matter through treatment with activated alumina.
This process has not to be carried out when apparent value of vitamin A is estimated.
4. Colorimetry ; the E 620 $\text{m}\mu$ of the CARR-PRICE reaction of the unsaponifiable matter or its vitamin A fraction treated with alumina is measured by Beckman spectrophotometer within 10 seconds.

In this method, the loss of vitamin A during preparation is negligible (Table 1). In case of fish meat, a greater part of the CARR-PRICE reaction of unsaponifiable matter is caused by vitamin A (Fig. 2).

By the same way, the vitamin A content in dairy products and margarine are determined (Table 5).

魚肉は吾々が日常多く食しているにも拘らず其のビタミン A 含量について従来報告された例が甚だ少ないのは、主にその含量が低いために定量が比較的困難であつた為と思われる。

実際、ヤツメウナギ、ウナギ等の様に肉中に A が比較的多いものについては其の脂質の不飽和物の紫外部吸収曲線は 325 $\text{m}\mu$ に明かな極大を有するから通常の肝油の場合と同様にして A が定量出来るが、多くの魚肉についてはクロマトグラフを施しても紫外部の測定に依つては A の存在すら明瞭でない事が多い。

我々は不鹼化物又は其の活性アルミナ処理による A 画分のカルブライス反応の呈色を波長 620 mμ に於いてベックマン分光光度計を用いて測定する事によつて A が定量出来る事を認め、又同様の操作により乳製品、マーガリン中の A も定量出来る事を確かめたので茲に報告する。

定 量 操 作

1. 粗脂肪の抽出

魚肉 30~70 g を細切し過剰の脱水芒硝と共に磨砕し、之を過剰の精製エーテルで 6~7 回抽出し、抽出液よりエーテルを追出して粗脂肪を得る。この操作は 1 時間位で終る様にする。

2. 不鹼化物の採取

上記粗脂肪を常法通り 2 N 酒精加里で鹼化、水を加えてエーテル抽出、エーテルを蒸発、の操作を行つて不鹼化物を得る。魚肉をそのまま酒精加里と煮沸し、エーテル抽出して直接不鹼化物を採取する事も出来るがこの方法は抽出が不完全になる事が多いから行わない方がよい。

3. クロマトグラフ

A の見掛値を求める場合はこの項は省略する。真の値を求めるには藤田、青山¹⁾ 両氏の方法によりクロマトグラフを行い、A 画分を採取し、溶剤を真空で除去して乾涸物を次の比色に掛ける。

4. 比 色

(2) 項の不鹼化物又は前項の A 画分乾涸物をクロ、ホルムに溶解し (通常 1~10 cc) 其の 0.3 cc をキューベットに取つてベックマン分光光度計の中に装置し、器械を直ちに読みが取れる様に調整して置いて 3 cc の三塩化アンチモンクロ、ホルム溶液を注加して直後の 620 mμ に於ける E 値を読む。計算法は

$$\frac{E \text{ 値の読み}}{\text{クロ、ホルム溶液中の試料の \%}} \times 6600 = V. \text{AUSPU/試料 1g 当}$$

となる。この分母に呈色液中の試料 % を取ればこの分数は $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 620 mμ を示す事になり係数は 600 となる。この係数は試薬の純度により多少変動するから、高濃度の A について $E_{325} \text{ (補正)} \times 1900$ の U.S.P.U. と比色値とを比較して定める必要がある。

本定量操作についての吟味

1. 操作中の A の損失について

操作中に試料の A が破壊される恐れはないか否かを確かめるため回収試験を行つた。サバ肉に對しビタミン A 油 (魚鰵肝油を樟油で稀めたもの、2800 USPU/g) を一定量混和して回収定量した場合の A の回

Table 1. Recovery test of vitamin A.
A の回収試験

	試料中の総 A Total A	回収率 Recovery
対照 (サバ肉 30 g) Control (30 g. of mackerel meat)	USPU 34	— %
A 油 50 mg. (140 USPU) 添加 140 USPU added to mackerel meat	167	95.1
A 油 52.2 mg. (146 USPU) 添加 146 USPU "	176	97.2

収率は第 1 表の通りで実用上操作中の A の損失は無視してよいと思われる。

2. 魚肉不鹼化物のカルブライス呈色が A に由る事の証明

イ) ウナギ、アブラザメ等の様に肉中に A が比較的多いものについて不鹼化物の $E_{325}^{1\%}$ 325 mμ (OBER 補正値) $\times 1900$ と $E_{620} \text{ mμ} \times 6600$

とは第 2 表に示す様に殆んど一致するから不鹼化物の呈色が殆んど A のみに由る事は明かである。

ロ) 多くの魚肉に於いては肉の不鹼化物又は其のクロマトグラフ処理物の吸光曲線は 325 mμ に極大を

Table 2. Vitamin A potency calculated from ultraviolet absorption and color reaction.

A の紫外部吸光値からの USPU と比色値との関係

	a $E_{1\text{cm}}^{1\%} 325 \text{ m}\mu (\text{corr.}) \times 1900$	b $E_{620 \text{ m}\mu} \times 6600$	b/a
V. A concentrate	873,000/g.	858,000/g.	98.3%
ウナギ肉油 Body oil of eel	186 "	175 "	94.5
アブラザメ肉油 Body oil of <i>Squalus suckleyi</i>	127 "	123 "	97.0

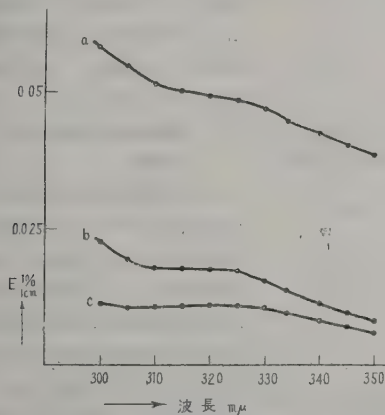


Fig. 1 サバ肉不鹸化物及び其のアルミナ処理物の紫外部吸光曲線

Ultraviolet absorption curve of unsaponifiable matter and its vitamin A fraction treated with alumina.

a. サバ肉不鹸化物 Unsaponifiable matter of mackerel meat.

b. 同上弱活性化アルミナ処理 A 画分 Vitamin A fraction of above treated with weakly activated alumina.

c. Vitamin A fraction treated by BOLDINGH and DROST's method.

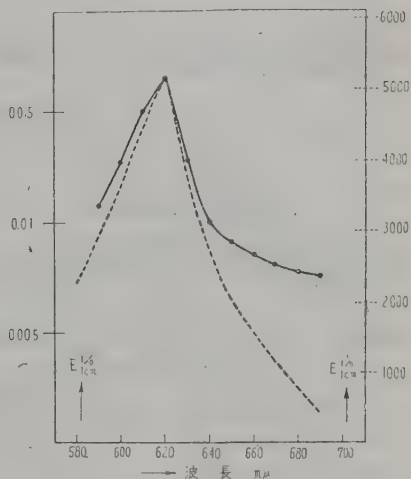


Fig. 2 サバ肉不鹸化物の三塩化アンチモン呈色物の吸光曲線

Absorption curve of CARR-PRICE reaction of unsaponifiable matter of mackerel meat and V. A concentrate.

—●—●— サバ肉不鹸化物 Unsaponifiable matter of mackerel meat.
 - - - - - V. A concentrate by M. J. CALDWELLI et al; J. Biol. Chem. 1949.

示さない事が多い。サバ肉についての例を示せば第1図に示す通りで、不鹸化物中に A に比してステロール其他が多過ぎる為と思われるが、弱活性化アルミナによる処理、或いは FOLDINGH, DROST²⁾ が A 含量の低い試料(マーガリンの如き)の A 定量法として提唱しているアルミナ及びアルカリアルミナ処理の方法を施した A 画分についてみても 325 mμ に於ける A の吸収極大は明瞭でなく、これらの測定値に Oser の補正を施すと第3表に示す様に係数が甚だ小さくなり、これが果して A の値を示すものか疑わしい。

然しながらこの不鹸化物のカルブライス呈色物の吸光曲線は第2図に示す様に A に特有な 620 mμ に明瞭な極大を有するから、この呈色は大部分 A に起因するものである事が明かである。なお第2図に比較のため、CALDWELLI 等による A 濃縮物についての曲線を重ねて示した。

Table 3. V. A potency calculated from ultraviolet absorption and color reaction (mackerel meat).

A の紫外部吸光値と比色値との比較 (サバ肉)

		Factor of User's correction	E325 corr) × 1900 USI U/μ.
a	不 鹸 化 物 Unsap. matter	0.225	18.5
b	同上弱活性化アルミナ処理 A 画分 V. A fraction of above treated with "weakly activated" alu- mina	0.325	11.65
c	アルカリアルミナ処理 A 画分 Vitamin A fraction treated by Boldingh and Drost's meth- od	0.490	10.0
			E 620 × 6600
	不 鹸 化 物 Unsaponifiable matter		13.3
	同上弱活性化アルミナ処理 A 画分 Vitamin A fraction of above treated with weakly activated alumina		12.1

Table 4. Ratio of apparent value to true value of V. A content.
A の見掛値と真の値との割合

魚 肉 fish meat	真の A 値/見掛の A 値 True A/Apparent A %
サ バ Mackerel	91
サ ン マ Skipper	93
ア ジ Horse mackerel	88
アブラザメ Dog fish	92
アサバガレイ Rock fish	
有 眼 側 eyed side	73
無 眼 側 blind side	89

同様にして A が定抽出率を認めている。第 5 表及び附図に市販バターの測定例とその吸光曲線及び A 強化マーガリンについての測定例を示す。粉乳等については先づ脂質を抽出し以下同様に操作すればよい。

本研究に当り懇切な御指導を賜った東秀雄先生に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1). 藤田秋治, 青山政太郎: ビタミン A 真値の定量法, ビタミン, 4 (3), 174, 1951.
- 2). J. FOLDINGH, J. R. DROST: J. Am. Oil. Chem. Soc., 28, 480, 1951.

3. 真の A 値と見掛の A 値

数種の魚肉について真の A 値と見掛の A 値を第 4 表に示す。真の A 値は見掛の A 値よりも通常 10% 内外。時に 30% 近く低い。この原因は A 以外のクロモゲンの存在の為であつて、この物質は多くの場合アルミナ吸着筒の上部に強く吸着され、三塩化アンチモン溶液により青色を呈する。

4. 本定量法を適用し難い試料

イカや貝類の脂質の様に A に比し他のクロモゲンの甚だ多いものや、加工食品で A の酸化が起つている試料については上記真値定量法の操作を施してもなお正確な値が得られない事が多い。かゝる試料中の A の定量については別に報告する。

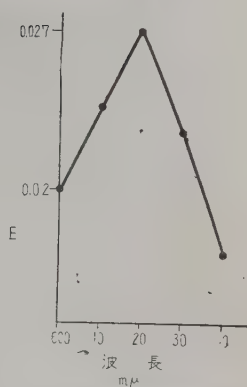
バター、マーガリン、乳製品中の A の定量

乳製品やマーガリン等の A の定量は仲々困難の様に云われているが、我々は魚肉の場合と

Table 5. An example determining V.A in fresh butter and V.A fortified margarine.
バター、マーガリン中の A の測定例.

市販バター Butter	不鹸化物を比色 Unsap. matter	USPU/g. 18.2
	同上弱活性化アルミナ処理 Treated Al_2O_3	16.55

Table 5 附図



バター不鹸化物呈色物の吸光曲線

Absorption curve of Carr-Price reaction of unsap. matter of fresh butter.

	試料中総 A Table A	USPU	回収率 Recovery	%
市販マーガリン (A 不含) Margarine (no V.A added)	0		—	
同上に A 油 149.6mg. (99.5 USPU) 添加 99.5 USPU added	96.4		96.6	
A 油 98.4mg. (65.4 USPU) 添加 65.4 USPU added	67		102.3	

雑 録 (その四)

会費納入について御願い

昭和 27 年度会費 (700 円) を未納の方が多いため会誌の発行が非常に困難となつております。未納会員は至急払込下さい。

(振替口座 東京 59529 番)

硫酸銅による漁網防腐の研究—I.

硫酸銅の簡易迅速定量法について

右田正男・松本重一郎・里見至弘

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十八卷 第二号 別刷

昭和二十七年八月二十五日発行

Reprinted from Sulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 18, No. 2, Aug, 1952

硫酸銅による漁網防腐の研究—I.

硫酸銅の簡易迅速定量法について

右田正男・松本重一郎・里見至弘

(東海区水産研究所)

Studies on Fish Net Preservation by Copper Sulfate—I.

A Simple Determination of Copper Sulfate

Masao MIGHTA, Juichiro MATSUMOTO and Yoshihiro SATOMI

A simple method for analysing Cu-sulfate concentration has much been needed among fishermen who use this solution to preserve their nets, a technique gaining prevalence in recent years. The authors devised two methods for this purpose based upon the principle of FEIGL's drop reaction (Tüpfelreaktion) on the filter paper; (A) making use of Na-sulfide, and (B) using cupron, *benzoin-oxime*, as the reagent respectively. Tones of the colours developed on the filter paper which varied according to the amount of copper in the samples were compared with those developed out of the solutions of a series of known concentrations. In cases when the colour development corresponded to a certain range of the standard colour scale, the mean value between the upper and lower limits of the range was adopted for the sake of convenience.

Method A is capable to determine 0.1 to 4% copper salt, expressed as $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, allowing the error of 20% (Fig. 3), and method B, 0.01 to 0.2% concentrations with the error of 50%. (Figs. 4 and 5) Though these errors seem to be considerably large, they are tolerable for the practical purpose.

Since the copper salt dissolved in sea-water would often give forth a value higher than it really is (Fig. 1), owing to the presence of salts in the water (Fig. 2), about 4.7% Na-chloride is recommended to be added to the standard solution so as to adjust these deviations. (Fig. 3)

ま え が き

硫酸銅の水溶液に漁網を浸漬してこれを殺菌し、その防腐を図ることは、遠く明治年間に一時行われたことがあつたが、¹⁾ この大戦の間の漁網染料の不足から和歌山はじめ一二の地方で再び登場し、その後引きつゞき東海地方の漁業者間に流行し始め、現在では他の地方にまでも普及しようとしている。従来漁網染料として用いられて来たものは、殆どタンニン質其他の有機物を主体とするものであつて、無機物質のみに頼るものは文献上にも極めて稀である。(川台：1923)¹⁾ 現在行われている硫酸銅処理法は漁業者の勘と伝承によつて条件を定められているので、合理性に欠けて居り、且漁網に対する銅塩の薬害作用もあるため、使用の方法を誤つて網地の脆化を起し、不測の損害を生じた例も少くない。銅塩の薬害作用の防止と硫酸銅浴の

1952年6月17日受理 東海区水産研究所業続B第74号(印刷費負担)

昭和27年(1952)4月5日 日本水産学会大会にて発表。

適正濃度の決定とは硫酸銅法による漁網防腐の先決問題である。この外に実際問題として現場に於て迅速且簡易に銅浴の濃度を決定し得る方法が、漁業者の間に強く要望されている。薬害作用と適正濃度についてはいま研究中であるが、簡易定量法についてはひとまず実用できる方法を得たのでここに報告する。

現場で行われている硫酸銅浴の濃度をみると、現在までに調べた僅かな資料によつても、0.006~1.5%（以下いずれの場合も銅の濃度は $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 即ち硫酸銅結晶の 百分比としてあらわす）に亘っている。また濃度の判定は色調と勘とのみに頼っているのも、反覆使用中の銅濃度の維持はすこぶる心もとない。私たちはこの銅濃度を漁業者自身が現場で簡易迅速に定量するために次のような方法を考案した。即ち**硫化ソーダ**又は銅試薬**キユプロン**、cupron (benzoin-oxime)^{2) 3) 4)}を用いて濾紙上で**滴色反応***を行わせ、生ずる沈澱の褐色又は緑色の強さを比較するのである。

実 験

I 硫化ソーダ法

(1) 定 量 法

(イ) 準 備

i) 検液、数 cc. 染色浴中の各所（上下中端等）から均等に取つて混ぜた液よりとる。

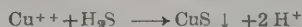
ii) 硫化ソーダ (Na_2S) 10% 水溶液、簡単にいうとこの液 1cc. は 20% 硫酸銅溶液 1cc. の中の銅を沈澱させる計算となる（即ち当量である）。2ヶ月を経た溶液は棄てて新しく作りなおす。

iii) 硫酸 5N、この液はその倍容の 10% Na_2S 溶液を中和し得る。

iv) 硫酸銅標準溶液、4, 2, 1, 0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.07, 0.05, 0.03, 0.02, 0.01, 0.005, 0.002, 0.001

(ロ) 実 施

シャーレを上向きに置き、濾紙をのせ、** Na_2S 溶液 1 滴を落す。数秒後に液滴がほぼ拡散し終つてから同じ位置に検液を 1 滴落し、同じようにして更に硫酸を 2 滴加える。*** 硫酸銅は濾紙上で、



の反応により、茶褐色乃至黒褐色の沈澱を生ずる。この色合と色の濃さは銅の量に応じて差がある。この濃淡から濃度の見当をつけて置き、その附近の標準液 3~4 種をえらんでそれぞれ濾紙上で上と同様な沈澱を作り水滴が拡散し終つてから（2~3 分）その濃さを比較しあつて検液中の硫酸銅濃度を判定する。

(2) 硫化ソーダ法の吟味

(イ) 測定の精度

蒸留水に最純硫酸銅結晶を溶かして正確に 4% 溶液をつくり、之を段階的に稀釈して得た標準水溶液により、同じような水溶液の濃度を判定した結果は Fig. 1-A のようになる。すべての図の中で縦軸にはこの方法で得られた判定値をとり、横軸には容量分析⁵⁾で求めるか、或いは稀釈の割合から算出した検液中の

* 滴色反応については F. FEIGL (1938),²⁾ 内藤 (1944),³⁾ 黒田 (1948),⁴⁾ を参考とした。

** 濾紙を平らな台にのせると毛細管現象によつて沈澱のつくる円形が乱れるからである。

*** 滴下する順序を変えてはならない。又前の滴が浸み拡がらぬ中に次の滴を加えると、色班の円形が乱れるものとなる。

銅の濃度を硫酸銅結晶として表現した値をとつた。このとき検液による発色が濃度のことなる二種又は三種の標準溶液による発色のどれとも濃淡の区別をし難く、判定にある巾を生ずることがあるが、この際には巾の両端の濃度の平均値をとつた。時としてこの巾の間で区別はつけ難いが、なを幾分は両端の中の一方に近いと判断される場合には、平均値と、近い方の端の値との平均を採用することとした。

平均値を連ねた図上の実験は理論値を示す 45° の線には一致するから、この方法はひとまず使用に耐えろと考えた。沈殿は最初茶褐色で放置する間に黒味を増すが、数日間に次第に色があせて来る。硫酸銅濃度の 0.008% までは、平うじて沈殿が認められるが、それ以下では識別出来ない。現地で漁業者が判定出来るのは 0.1~4% の間であらう。4% を超えると色調を区別し得ないが、検液を稀釈すれば判定出来る。

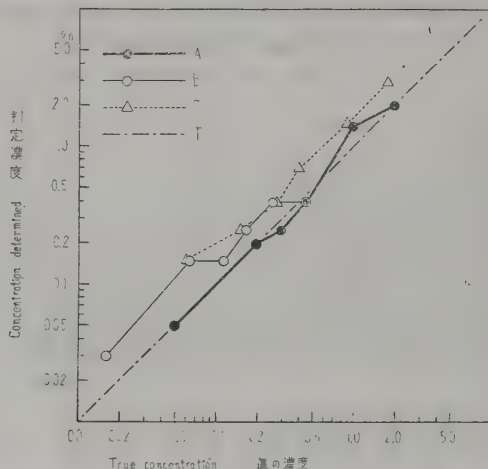


Fig. 1 硫酸銅の海水溶液への硫化ソーダ法の適用
(標準溶液：硫酸銅の清水溶液)

Application of Cu-sulfide method to Cu-sulfate in distilled water and in sea water. (Standard: Cu-sulfate in distilled water.)

- A: 清水, Distilled water;
B: 外洋水, An oceanic water, pH 8.4;
C: 汽水, A brackish water, pH 7.5;
T: 理論値, Theoretical value.

(ロ) 塩分の影響

海水を用いて溶した硫酸銅浴の定量にこの方法を適用出来るかどうかを知るために、外洋水、汽水及び一種の人工海水*に硫酸銅を種々の濃さに溶かし込み、既知の蒸留水溶液を基準として判定した。その結果は Fig. 1 に示す通りであるが、海水では真の銅量よりも高く判定される傾きのあることが判つた。

そこでこの誤差の原因を知るために NaCl, KCl 又は Na_2SO_4 を海水中の食塩と当量に、又は倍当量に加えた硫酸銅溶液をつくり、同じ様に比較した。この結果を Fig. 2 にまとめると、Fig. 1 と同様に真の銅量よりも高い方に偏りを生じ易いので、問題の誤差は塩類が共存**するためであることが判つた。(図には

* 三宅泰雄⁶⁾：“海洋化学”による処方 Na_2CO_3 を加え pH を 9.5 としたもの、図には省略。

** 即ち、 Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 等の中の特定のイオン単独の影響ではなく、塩としての非特異的な妨害で、この強電解質の共存による影響（例えば酸の活性の増加等に由来する）と推定される。

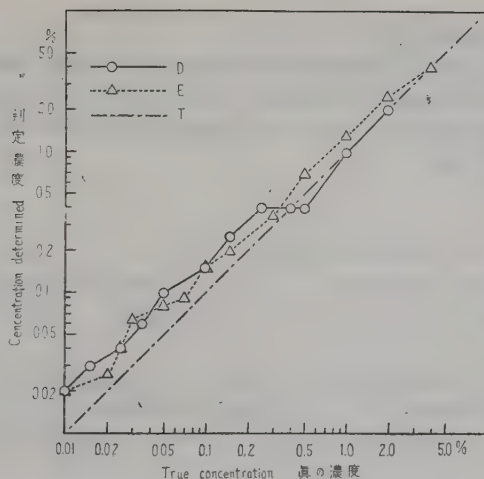


Fig. 2 塩類を含む硫酸銅溶液への硫化ソーダ法の適用 (標準溶液: 硫酸銅の清水溶液)
Application of Cu-sulfide method to Cu-sulfate solutions containing salts.
(Standard: Cu-sulfate solutions in distilled water.)

D: 食塩溶液, NaCl solution (4.7%);
E: 硫酸ソーダ溶液, Na_2SO_4 solution (11.4%);
T: 理論値, Theoretical value.

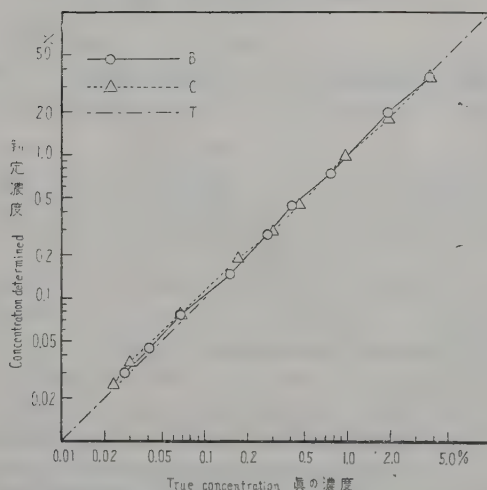


Fig. 3 標準溶液に 4.7% の食塩を加えた場合 (Fig. 1 と Fig. 2 に見られるずれが除かれる)
Experiment with standard solutions containing 4.7% NaCl.
(Deviations in Fig. 1 and Fig. 2 are eliminated.)

B: 外洋水, An oceanic water, pH 8.4;
C: 汽水, A brackish water, pH 7.5;
T: 理論値, Theoretical value.

倍当量の結果だけを示す。)

(ハ) 海水中に含まれる硫酸銅の定量

海水の約倍の濃さの食塩(4.7%)を含む蒸溜水溶液中に硫酸銅を加えた液を標準溶液として、上の実験と同様に海水中の硫酸銅の濃度を定量した。結果は Fig. 3 の如く極めて良好で、誤差は $\pm 20\%$ 以下である。それ故海水に硫酸銅を溶した液の定量にはこの様に食塩を含む硫酸銅溶液を標準とすればよい。

Ⅱ キュプロン (Cupron) 法

(1) 定 量 法

(イ) 準 備

i) Cupron 溶液 cupron (benzoin-oxime)

ット。

1g. を 96% アルコール 20 cc. に溶かす。

ii) 大ビレット 通常の 1~2 cc. コマゴメビレ

iii) 検液, 標準溶液, 濾紙, ピペット, シャーレ等は硫化ソーダ法に同じ。

(ロ) 実 施

大ビレットに約 1 cc. の cupron 溶液をとり、これをシャーレ上の濾紙になるべく均等にふりかけて濾紙の全面を潤す。30~60 分開放置してアルコールを蒸発させ乾燥試験紙をつくる。これに検液 1 滴を小ビレットで滴下すると、忽ち鮮かな緑色沈澱を生ずるから、この色を標準溶液の同様な発色と比較して判定する。

(2) キュプロン法の吟味

キュプロン法の精度をみるために、硫化ソーダ法と同じ要領で蒸溜水に食塩又は KCl を海水と当量又は倍当量の濃さに加え、之に硫酸銅を溶した液につき、硫酸銅の蒸溜水溶液を標準として判定した。その結果は Fig. 4 に示す通りである。また外洋水、汽水及び人工海水を用いて硫酸銅を溶した液を蒸溜水中の硫酸

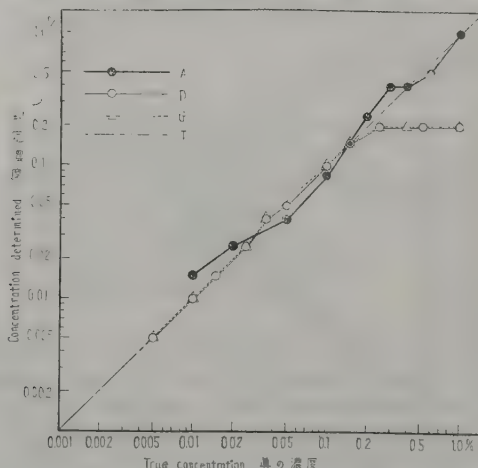


Fig. 4 キュプロン法による定量 (標準溶液: 硫酸銅の清水溶液)

Determination by cupron method.

(Standard: Cu-sulfate in distilled water.)

A: 清水溶液, Distilled water;

D: 食塩溶液, NaCl solution (4.7%);

G: 塩化カリ溶液, KCl solution (6.3%);

T: 理論値, Theoretical value.

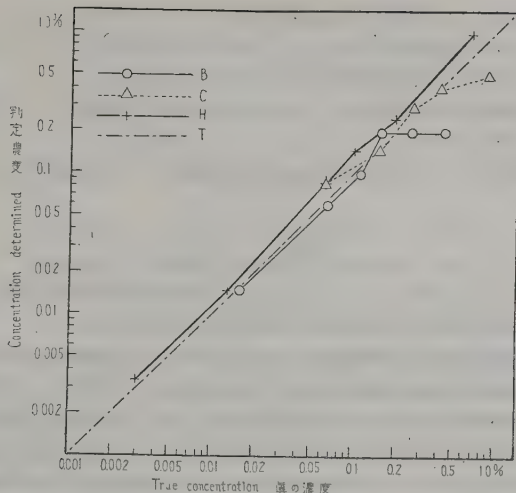


Fig. 5 硫酸銅の各種海水溶液へのキュブロン法の適用 (標準溶液：硫酸銅の清水溶液)
Application of cupron method to Cu-sulfate in sea water.
(Standard : Cu-sulfate in distilled water.)

B: 外洋水, An oceanic water, pH 8.4;
C: 汽水, A brackish water, pH 7.5;
H: 人工海水, An artificial sea water, pH 9.5;
T: 理論値, Theoretical value.

銅標準溶液に対して判定した結果は Fig. 5 の如くなる。

両図を通じて、0.003~0.2% の濃度の範囲では $\pm 50\%$ 以内の誤差で判定が出来る、この際には塩の共存による妨害は見られない。実地の漁業者が判定出来るのは 0.01~0.2% の間であらう。

考 察

(1) 色斑は円形で、中央部ほど色が濃い。塩類が共存するとこの濃淡に環が出来、中央部の方が多少薄くなる。円形がくずれた時 (前出) には、反応をやりなおすか、発色相全体として平均の濃さを比較するように心掛けた。

(2) 別の実験値から計算すると pH 8.4 の外洋水に 0.1% の硫酸銅を溶かしたとき、銅塩の一部分は海水で沈澱させられて濃度は 0.06% となる。この液 400 L. に 100 kg. の乾いた網地をつけ吸水後取出すと、浴中の液は約 150 L. となり、網の操業中に硫酸銅溶液が海水と置き換えられ、再び 150 L. の海水を含んで硫酸銅浴に戻ると、硫酸銅濃度は 0.03% となる。新しく入った海水により硫酸銅の一部は沈澱するため数時間後に海水と硫酸銅の間の反応が終つた頃には 0.01% となる。かくして唯 2 回の網の浸漬で濃度は 1/10 に下るほど濃度の変化がはげしいから $\pm 20\sim 50\%$ の測定の見誤差でも充分に役に立つのである。

(3) 実験に用いた外洋水や汽水 (隅田川川口のもの) には有機物が多量に含まれていると思われるから明らかにこの判定には海水中に普通にある有機物は特に妨害とならない。

(4) Cupron は乾燥試験紙の形で利用者に供給することを試みたが、これは乾燥した暗所に貯蔵して 2 ヶ月で既に著しく発色性が悪くなる。

(5) Na_2S 法及び cupron 法の沈澱を collodion で覆い着色沈澱の保存を試みたが徒勞に終つた。水彩絵具も褪色が著しいが、もし褪色しないような色刷りが出来るならば、これで色調表をつくつて標準とす

ることにより道具と操作をもつと簡便にすることが出来る。

(6) Cupron の他に銅の発色試薬³⁾⁴⁾として Na-anthranilate と o-tolidin を用いたが、いずれも試薬が不安定で cupron に劣ることが判つた。

(7) 実験には銅の硫酸塩のみを用いたが、これらの反応はいずれも銅イオンの反応であつて、陰イオンの種類には影響されない筈である。

(8) 海水中には銅以外にこれらの反応と同じような発色を行つて定量を妨げるような成分があろうとは今の所考えられない。

要 約

(1) 硫化ソーダ (A法) 又はキュープロン (B法) による銅の沈澱或は発色を濾紙上に於ける滴色反応に應用して、簡易迅速に漁網防腐浴中の銅の濃度を定量する方法を考案した。

(2) 漁業者が実地に行う際に、浴の濃度が 0.1~4% であるならば**硫化ソーダ法**で、0.01~0.2% の間であるならば**キュープロン法**で硫酸銅の濃度を定量出来る。誤差は夫々 $\pm 20\%$ 、 $\pm 50\%$ を超えない。これより濃い液も稀釈すれば定量することが出来るものであつて、キュープロン法の方が操作が簡単である。

(3) 硫化ソーダ法を実地に應用する際には標準溶液には各 4.7% 程度の食塩を含む硫酸銅水溶液を用いてべきである。清水溶液を標準とするときは真の値よりも高く判定されすぎる傾向があるからである。

(4) 実地に網を用いる場合には、硫酸銅浴の濃度の消耗はかなり急速で浴内の銅濃度に著しい変化があるから、この程度の精度の定量でも充分である。

終りに御助言を与えられた深井麟之助氏と、実験に協力された松本錦治氏に深く感謝する。

文 献

- 1) 川合 角 也: “漁網論” 4版, 水産社, 東京 p. 168 (昭 3), (1928).
- 2) F. FIEGL, “Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen”. s. 177, Akademische Verlag, Leipzig, (1938).
- 3) 内藤多喜夫: “有機試薬による分析法”, p. 300, 南江堂, 東京 (昭 19, 1944).
- 4) 黒田 和 夫: “特殊試薬による化学分析”. p. 32, 河出書房, 東京 (昭 23, 1948).
- 5) 木村健二郎: “無機定量分析”, p. 120, 共立社, 東京 (昭 24, 1949).
- 6) 三宅 泰 雄: “化学実験学” 1部, 12巻, p. 418, 第3表, 河出書房, 東京 (昭 16, 1941).

追 記

この報告を書き上げてから、同じ目的のために静岡県水産試験場に於て、銅をアンモニア錯塩とし、その発色を比色定量する方法が研究されていることを知つた。

- 7) 下田雄四郎: 静漁連水産情報 31 号, (昭 27. 7, 1952).

5・ニトロ・2・フルフラルデヒド・セミカルバゾン を消費する細菌に就て*

天 野 慶 之

(東海区水産研究所)

Action of *Pseudomonas fluorescens* upon
5-Nitro-2-Furfuraldehyde Semicarbazone
Keishi AMANO

It was already pointed out by some workers that bacteriostatic action of nitrofurazone is little effective to check growth of *Pseudomonas fluorescens* and *Micrococci* so that these organisms are sometimes capable to grow even in the presence of 1:5000 nitrofurazone. Why nitrofurazone fails to prevent growth of the bacteria was the first concern of the writer in carrying out the experiments of which results are presented here.

In peptone medium containing both nitrofurazone and sodium nitrite, *Pseudomonas fluorescens* attacks nitro group of the chemicals through lag and logarithmic phase of the growth. It was also disclosed in another experiment that when *Pseudomonas fluorescens* causes reduction of nitrofurazone, the nitro group is first separated from the furan ring. Then the nitro group thus set free undergoes reduction.

Hydroxylamine was demonstrated in peptone media containing nitrofurazone and a small amount of acetone as a probable intermediate product of this reduction.

ニトロフラゾン系の化合物を鮮魚或は加工水産食品の短期保蔵に施用して有効であるとする報告¹⁻³⁾が多い。ところが、相磯らの研究⁴⁾によると、0.5% ペプトン Czapek 培地 (pH 7.0) 中で *Pseudomonas* はその 1/2500, *Micrococcus* は 1/5000 の濃度で発育可能であることを述べている。ニトロフラゾン (5・ニトロ・2・フルフラルデヒド・セミカルバゾン) を略称する) は 2500 倍の水に辛じて溶けるのであるからこれらの細菌が本薬剤の最大溶解量に於ても増殖する事実は、単に発育を抑制され難いという事だけではなくして、寧ろニトロフラゾンを逆に消費していることが推定される。この点は既に、CRAMER⁵⁾ が coagulase 陽性の *Staphylococcus aureus* を使つて、フラシン (ニトロフラゾン米国商品名) の 1/100,000 の濃度で 24 時間以内に初めの 14% にまで減量することを認め、該細菌がフラシンのニトロ基を侵すものである事を証明している。

Pseudomonas も *Micrococcus* も共に鮮魚介類その他に普遍的に存在する細菌であるし、特にニトロフラゾンを殺菌水に含有せしめて使用する場合などは、これら細菌の増殖に伴う静菌効果の減殺も無視出来ないであろう。著者は上記2種の細菌を使用して、CRAMER が明かにした事実に追加して、ニトロ基が還元を受け、ヒドロキシルアミン形成を行うことを認め得たので、その実験結果を報告する。

1952 年 7 月 4 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 75 号 (印刷費負担)

* 1951 年 11 月 6 日、日本水産学会九州支部大会にて講演

実 験 方 法

培地 1%ペプトン水 (Witte ペプトン使用) を作製、これに 20 mg% の割合に 5・ニトロ・2・フル
 フアルデヒド・セミカルバゾン (商品名フラスキン、上野製薬製) を溶解せしめ、無機塩等は添加しない。
 即ちペプトン 10 g を 100 cc の蒸留水に完全に溶解せしめ、別に 200 mg のニトロフラゾン を秤取、800 cc
 の水を加え、水蒸気中で加熱溶解せしめ、不溶分のある場合はこれを濾別除去して、前記のペプトン水と合
 し、pH 7.0 に調節、全液を 1 l として、加熱濾過して、その 10.0 cc を試験管に分注、加熱滅菌後使用
 した。亜硝酸ソーダ含有培地の場合は、所要量を pH 調節前に、ペプトン水に投入溶解せしめ、前記同様
 に調製した。

使用菌株 *Pseudomonas fluorescens* (腐敗研分離菌株) と *Micrococcus* sp. (著者分離菌株)⁷⁾ であるが、
 後者は発育能力が退化していたので、実験の途中、これを除いた。

ニトロフラゾン定量法 培養液 10.0 cc に 10% 塩酸を滴下して、リトマス紙に対し酸性とする。(0.1 cc
 を要する)。これを分液漏斗に移し、醋酸エチル 5 cc を加えて充分振盪、抽出を行い、この操作を 3 回反
 復した後、醋酸エチルを合し、これを 1 回少量の水で洗い、醋酸エチル部を蒸発皿に移し、水浴上で蒸発乾
 燥せしめる。残留物に 0.1 N 苛性ソーダ 5 cc を加えて溶解させ、次にアセトン 5 cc を添加する。その際、
 現れる赤褐色の呈色を、苛性ソーダ・アセトン混合液 10.0 cc 中ニトロフラゾン 1 mg を含有する標準液
 と、デューボスク比色計を用いて比色定量する。

亜硝酸定量法 培養液 10.0 cc を遠心して、濁濁物を除き、上澄液に直接 Griess-Romijn 粉末試薬を少量
 加えて発色せしめ、同じ培養液 10.0 cc 中亜硝酸ソーダ 0.5 mg を含有する標準液の呈色と比色定量を行う。

細菌の発育程度 細菌の発育程度は、光電比濁計を使用し、液層 2.0 cm のセル中に培養液を容れて測定
 した。

細菌の接種 中性寒天斜面上に 30°C 48 時間培養の菌苔を滅菌蒸留水に浮遊せしめ、3 mm の白金耳に一
 白金耳を接種し、その量が 10 万前後になるようにした。接種後の培地は 30°C で培養する。

実 験 結 果

1. *Pseudomonas fluorescens* 及び *Micrococcus* sp. によるニトロフラゾンの消費

第 1 表はその結果であつて、*Ps. fluorescens* 及び、*Mic. sp* ともに、その増殖に伴つて、ニトロフラゾ
 ンの減量する事実が認められる。但し、その減量の速さは、CRAMER⁶⁾ が *Staph. aureus* に就て得た結果よ
 りはるかに遅い。その理由は、CRAMER は 10 万分の 1 の濃度で実験を行っているに反し、著者の場合は

Table 1. Changes in concentration of nitrofurazone
 during growth of two organisms.
 (Initial concentration of nitrofurazone=1:5000)

Strains used	<i>Pseudomonas fluorescens</i>		<i>Micrococcus</i> sp.	
	Residual nitro- furazone %	Bacterial growth $\log \frac{I_0}{I}$	Residual nitro- furazone %	Bacterial growth $\log \frac{I_0}{I}$
0	100	0	100	0
47	99	0.47	100	0.03
95	26	0.70	—	—
118	15	0.88	90	0.05
141	9	0.74	84	0.29

N. B. Bacterial growth is determined by nephelometric method.

充分高濃度であるために、かなり抑制的にはたらいっていることと、第2には菌株の活性の相違に基くものと考えられる。

2. *Pseudomonas fluorescens* 及び *Micrococcus sp.* による亜硝酸の消費.

Ps. fluorescens が硝酸塩の還元を行つて、これを亜硝酸からアムモニアに変化せしめることは既に知られているが、ニトロフラゾン消費する場合も、そのニトロ基を還元するであろう事は想像に難くない。そこで使用菌株に就て、亜硝酸消費の有無を検するための実験を行い第2表に示すような成績を得た。但し *Mic. sp.* は分離当初に比較して、著しく発育が不良であるので以後の実験から除くこととした。この実験例に於ても、40 時間以上を経て始めて亜硝酸の減量を示しているのは、その濃度に基く影響と考える。

Table 2. Changes in concentration of sodium nitrite during growth of two organisms
(Initial concentration of the nitrite=1:5000)

Strains used	<i>Pseudomonas fluorescens</i>		<i>Micrococcus sp.</i>	
Hours after inoculation	Residual nitrite %	Bacterial growth $\log \frac{I_0}{I}$	Residual nitrite %	Bacterial growth $\log \frac{I_0}{I}$
0	100	0	100	0
24	100	0	100	0
43	94	0.43	100	0.04
48	76	0.47	83	0.10
67	69	0.73	90	0.15
72	69	0.61	90	0.50
95	54	0.98	76	0.33
114	51	0.99	87	0.27

N. B. Bacterial growth is determined by nephelometric method.

Table 3. Changes in concentrations of nitrofurazone and sodium nitrite during growth of *Pseudomonas fluorescens* when the two compounds are mixed in the same medium. (Initial concentration of nitrofurazone is 1 mg. and sodium nitrite is 0.35 mg. in 10cc. of peptone water)

Hours after inoculation	Residual nitrofurazone %	Residual nitrite %	Bacterial growth $\log \frac{I_0}{I}$	pH value of media
0	100	100	0	—
24	100	100	0.06	7.15
48	100	98	0.26	7.22
71	83	90	0.45	7.55
95	69	88	0.46	—
120	35	94	0.34	7.72
215	18	40	0.55	—

3. ニトロフラゾン、亜硝酸ソーダ共存の場合の *Pseudomonas fluorescens* によるニトロ基の消費

次に、同一培地中にニトロフラゾンと亜硝酸ソーダとを共存させた場合、どのニトロ基が優先的に利用されるかをしらべた。各々の分子中のニトロ基含有量を考慮に入れて、10cc のペプトン水中、ニトロフラゾン 1mg、亜硝酸ソーダ 0.35mg を含有する如く培地の調製を行った。

第3表に結果の1例を掲げたが、ニトロフラゾンの減量が亜硝酸ソーダのそれよりも大きい事実が認められ、215 時間（約7日後）でニトロフラゾンが初めの 1/5 量に減じたところで、急激に亜硝酸ソーダが減り、見掛け上、ニトロフラゾンの消費が先行するように見える。アムモニアの定量を行っていないので、pH が漸次アルカリ域に傾くのが、 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ によるか、又はペプトン中の $\text{R} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{NH}_3$ 生産によるか明かでない。ニトロフラゾンのニトロ基が直ちに還元を受けてアムモニアになるか、又は遊離の亜硝酸基として暫く液中に存在し、漸次これがアムモニアに還元されるかは断定出来ないにしても、ニトロフラゾンの消費が先行することだけは確実である。

4. *Pseudomonas fluorescens* によるニトロフラゾン中ニトロ基よりヒドロキシリアミンの生成

亜硝酸塩還元の場合に認められるように、*Ps. fluorescens* がニトロフラゾンを利用する際、アムモニアへの還元経過中、ヒドロキシリアミンを中間的に経由することも考慮される。従つて、ヒドロキシリアミンの検出によつて、アムモニアへの還元能力を適確に証明し得る事にもなる。著者は以下の如き方法⁸⁾を用いてヒドロキシリアミン生成の有無をしらべた。

即ち、ペプトン (Witte) 4g、ニトロフラゾン 10mg、水 200cc より成る培地を作成、これにアセトン 0.2cc (培地 1l につき 1cc の意味) を滅菌ピペットで加えたのち、*Ps. fluorescens* 48 時間培養の菌懸濁液を接種、25°C に培養した。検出方法として、10 日間培養後、全液に炭酸石灰 2g を加えて、これを水蒸気蒸溜にかけ、N/10 塩酸 10cc で溜受、溜出液が 100cc に達するに及んで止め、溜出液を煮沸してのち、塩酸を N/10 酢酸ソーダで中和、次で之を N/10 沃度 0.1~0.5cc を加えて酸化し、過剰の沃度は N/100 N チオ硫酸ソーダで正確に除き、その液について、(Griess-Romijn 試薬で亜硝酸の呈色反応を試みた。この操作で、培養中生成せられたヒドロキシリアミンは予め存在するアセトンに捕捉され、アセトキシムとなり、塩酸酸性で煮沸されて再びヒドロキシリアミンとなり、沃度で酸化を受けて亜硝酸とせられたのち検出される。

実験結果を第4表に示す。

Table 4. Production of hydroxylamine from nitrofurazone by *Pseudomonas fluorescens*. (Initial concentration of nitrofurazone is 10 mg. in 200 cc. of peptone water)

	NO_2 formed mg./100cc.	NH_2OH formed* mg./100 cc.	Nitrofurazone remain- ing mg./100 cc.
Control No injection	None	None	5.0
<i>Pseudomonas fluorescens</i> injected Aceton not added	0.09	0.003	2.8
<i>Pseudomonas fluorescens</i> injected Aceton added	0.10	0.22	2.6

* Figures are expressed as NO_2 .

この結果によつて *Ps. fluorescens* がニトロフラゾン分子中のニトロ基を還元することは確実であつて、これがヒドロキシリアミンを経てアムモニアに移行するものと考えられる。ヒドロキシリアミンが、この経路の中間性であることは、アセトン添加培地に於けるヒドロキシリアミンが、アセトン無添加に比して多量であることから推定出来る。茲で注目されることは、ニトロフラゾン含有ペプトン培地に *Ps. fluorescens* を接種すると遊離の亜硝酸を生ずることである。無接種区には、これを検出できないのであるから、

培地の作製条件によつて生じたものではなく、細菌の発育過程に於てニトロフラゾンから離脱されたものと考える外はない。従つて、*Ps. fluorescens* の増殖の際、ニトロフラゾンよりのニトロ基の離脱量と、培地中の亜硝酸の還元量とが釣合っている場合は第3表の結果のように、見かけ上、ニトロフラゾンのニトロ基が専ら当初に消費されるように見えることも起り得るであらう。又、第4表に於て、アセトン無添加区のニトロフラゾン残存量が、同添加区と大差ないのに、ヒドロキシルアミン生成量に大差があるのは、その量だけはアムモニアに移行したものと考える。

考 察

魚体に付着している、ありふれた腐敗細菌である *Ps. fluorescens* がニトロフラゾンを分解する事実は、この薬剤を主とする殺菌水の使用に当つて、考慮されてよいであらう。又、フラン核へのニトロ基の導入位置によつて、その静菌効果が *Ps. fluorescens* に対しても有効であるような成績が得られるとすれば、興味深い。フラン誘導体の場合、4-位置をニトロ化する事¹⁾は困難のようである。チオフェンやピロール核の場合は4-位置のニトロ化は可能⁹⁾であるが、本細菌への効果は知られていないようである。いずれにしても、ニトロ基の入っていないフランその他の誘導体には静菌力を欠いているのであるから、ニトロ基を利用する細菌には効果が薄いのは当然である。

塩蔵肉に加えられる硝酸塩が還元を受け、亜硝酸からヒドロキシルアミンを生ずる例¹⁰⁾は知られて居りその際ヒドロキシルアミンが細菌カタラーゼを不活性化して、嫌気性細菌の発育を阻止すると云われて居るが、この外、通性嫌気性細菌¹¹⁾や *Clostridium*¹²⁾によつても本アミンが形成される場合もある。しかし、ニトロフラゾンの如き有機化合物中のニトロ基から生成検出された例は少いと考える。その生成過程の詳細は充分明かではないが、ニトロフラゾン中のニトロ基が一部遊離の亜硝酸に移行することは事実であるから、ニトロフラゾンのニトロ基の還元が、CRAMER⁵⁾の仮称するように“*furacin reductase*”によつて単純に行われるのではなく、それ以前にフラン核から離脱される経過が存在するようにも推察される。ニトロフラゾン含有水で保蔵された魚鱗内で、魚の血液が極めて鮮かな紅色を保持しているのは、恐らく生成した亜硝酸の効果によるものと思われる。

ASNET¹³⁾らに依れば、ニトロフラゾンの静菌力は主として、細菌の脱水素酵素への阻害に基くもので、エステラーゼ、プロテアーゼ、カタラーゼ、トランスアミナーゼ、アミノ酸脱炭酸酵素、チトクローム酸化酵素等は影響を受けぬものとしているが、*Ps. fluorescens* のニトロフラゾンに対する特異性も、その酵素系との関連に於てしらべる事も一方法であると考えらる。

摘 要

1. *Pseudomonas fluorescens* が 5・ニトロ・2・フルブラルデヒドセミカルバズンを、そのニトロ基に於て還元する事実を認めた。
2. 該ニトロ基は還元によつてアムモニアに移行し、中間体としてヒドロキシルアミンを経由する。
3. *Pseudomonas fluorescens* が高濃度のニトロフラゾンを含む培地中で、発育可能である理由は上述のニトロ基還元能力が極めて活性であるためであらう。

本研究について、御懇切な御教示を賜つた右田博士並に文献について御配慮を賜つた富山博士に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 鉄本総吾外：日本水産学会講演，1950年4月，同年11月，1951年，5月，同年11月。

- 2) 照井堯造外4名:生産と技術, **3**, **1**, 31~35, 1951.
- 3) 山田紀作外2名:“薬品水による底曳漁獲物の鮮度保持に関する研究報告”, 西海区水産研究所利用部 1951.
- 4) 相磯和嘉外12名:千葉大学腐敗研究所報告 第3巻, 1~48, 1950.
- 5) D. L. CRAMER and M. C. DODD, *J. Bact.*, **51**, 293, 1945.
- 6) D. L. CRAMER, *J. Bact.*, **54**, 119, 1947.
- 7) 天野慶之・佐藤健:日水産, **15**, 365, 1949.
- 8) 右田正男・飯田忠夫:細菌に依る遊離窒素利用研究報告(農林省)第5号, 1-28, 1934.
- 9) D. C. WARD, and M. C., DODD, *J. Bact.*, **56**, 649, 1948.
- 10) J. B. JENSEN, “Microbiology of Meat”, Garrard Press, Champaign, 1-152, 1942.
- 11) G. A. LINDSEY and C. M., RHINES, *J. Bact.*, **24**, 489, 1932.
- 12) D. D. WOODS, *Biochem. J.*, **32**, 2000, 1938.
- 13) R. E. ASNIS and J. S. GOTS, *Arch. Biochem.*, **30**, 25 and 35, 1951.



雑 録 (その三)

日本水産学会新着圖書案内 No. 2

- ◇ Annual Report 1951, International Pacific Salmon Fisheries Commission, 1952, (カナダ).
- ◇ Archivum Societatis Zoologicae Fennicae Botanicae “Vanamo”, vi, no. 2, 1952, (フィンランド).
- ◇ Brief on the Fishery Wealth of British Columbia, By J. L. HEART, F. NEEVE and D. B. QUAYLE, 1949.
- ◇ Bulletin of the International Institute of Refrigeration, xxxii, no. 2, 1952, (ペリ-).
- ◇ F. A. O. Catalogue of Publications, 1945-1951, (ローマ).
- ◇ Fish Bull., no. 85, State of California, Dept. Fish and Game, 1952.
- ◇ Fishing Industry Research Institute, Cape Town; Fourth Annual Report of the Director, (for April 1, 1950-March, 1951).
- ◇ “ ” “ ” “ ” , Progress Report no. 13, March, 1951.
- ◇ Report of the International Fisheries Commission, no. 16, 1951, (シヤトル), 3部.
- ◇ Report on the Fisheries of Scotland for 1951, 1952 発行.
- ◇ Senkenbergiana, xxxii, no; 5/6, 1952, (ドイツ).
- ◇ Tidsskrift for Hermetikindustri, xxxviii, no. 6, 1952, (ノルウェ-).
- ◇ World Fishing, i, no. 2, 1952, (英国).

脂質の栄養價に関する研究 (第Ⅵ報)

板鰐類肝油の栄養價

金田 尚志・石井 清之助

(東海区水産研究所)

Studies on the Nutritive Values of Lipids (part VI)

Nutritive Values of *Elasmobranchii*-Liver Oils

Takashi KANEDA and Seinosuke ISHII

The nutritive values of liver oils of *Elasmobranchii* have been studied by using rats for feeding experiments. The fish of which liver oils were tested included ground shark, dog fish, thresher shark, sting ray, angel shark, goblin shark, hammerhead shark, *Chimaera barbouri*, *Etmopterus* sp., *Pseudotriakis acrages*.

The results obtained were as follows :

(1) As shown in Table 3-7, the liver oils of angel shark, ground shark, dog fish, *Pseudotriakis acrages*, goblin shark, sting ray and thresher shark showed nutritive value almost same as that of soy-bean oil. No detrimental effect has been noticed in the rats tested with the liver oils of above fishes.

(2) The nutritive value of liver oil of *Chimaera barbouri* is slightly lower than that of the shark liver oils stated above. The ethyl esters of mixed fatty acids of this oil, however, revealed to be more nutritious than that of the soy-bean oil. (Table 5)

(3). The liver oils of *Etmopterus* sp. (squalene content 15%) and hammerhead shark (Iodine Value 209, Vitamin A content 32000 U.S.P. unit) showed the nutritive value much lower than that of the other oils.

I 緒 言

最近本邦に於て1年間に生産されるサメ肝油の量は次第に増え凡そ年間 3500 トン以上と推定される。これらサメ肝油のうちビタミンAをある程度以上含有するものはビタミン油原料として使用されているが、A含量の少ないもの、ないしは殆どAを含まぬものは一部加工油業者により硬化油とされ、石鹼、マーガリン等の原料とされてもいるが、その大部分は生産地に於て薩摩揚げ用の油として使用されているのが現状である。ところが揚物屋は各種のサメ肝油を何等の考慮なしに使用しているため、このサメ肝油中にはスクワレンを含むものもかなり多いように思われる。実際これら業者はスクワレンを含むサメ肝油の方が臭気が少ないと云つて、かえつてこうしたスクワレン含量の高い肝油を好む傾向さえも見られる。しかしこのスクワレンが毒性を呈することは従来より知られたところであり、このようなサメ肝油の使用は充分注意を要するものと考えらる。

ところでこのように多量に使われているサメ肝油のビタミンAに関する研究はかなりの多いが、肝油そのものの栄養価については極めて少く、僅かに吉田* がアブラ鯨について行つてゐる程度である。そこで筆者等

1952年7月1日受理, 東海区水産研究所業績B第76号 (印刷費負担)

は普通肝油を製造している9種のサメ及び1種のエイを選び、これ等板鰒鯊肝油の栄養価を動物試験により測定した。その結果スクワレンを殆んど含まぬもの、又はビタミンA含量が比較的少く沃素価200以下のサメ肝油はかなりの栄養価を示し、対照として用いた大豆油にさほど劣らぬ栄養価を有することを知つた。

II 実験之部

A. 試験方法： 白鼠を用い制限食による成長試験によつた。即ち体重80g程度の白鼠にTable 1の合成飼料を1日8.5g給与し、体重略恒量となつたとき試料油1.5gを添加し（飼料中油脂15%を含む）以後1ヶ月間の体重増加を測定すると共に、白鼠の状態を観察した。

Table 1 Composition of basal diets. (%)

Polished rice powder	69
Casein (Ether extracted)	10
McCullum salts	3
Dried beer yeast	3
Tunny liver oil (1% Et-OH soln.)	1 drop

B. 供試油： 何れも本研究所に於て魚種の判定を行つたものを煮取りにより採油した。これ等肝油のうちスクワレンを多量に含むものとしてクロコ鯨肝油を選び、又A含量の比較的多い例として白シユモク鯨肝油を選んだ。

これ等試料油及び対照油として用いた大豆油の一般特数はTable 2の如くである。

Table 2 Properties of sample oils.

Sample oil	N _D ⁴⁰	A. V.	S. V.	I. V.	Unsap. in. %	Squalene %	Vitamin A (U.S.P./g)
Soy-bean oil (control)	1.4600	2.52	195.65	127.20	1.70	0	—
ココノホシギンザメ <i>Chimaera barbouri</i>	1.4555	0.47	138.94	82.42	31.41	0	trace
ヒラガシラ (ground shark) <i>Garcharhinus japonica</i>	1.4718	0.74	182.01	160.82	2.8	0.14	7700
クロコザメ <i>Etmopterus sp.</i>	1.4645	0.84	141.83	148.61	35.0	15.2	trace
アブラザメ (dog fish) <i>Squalus suckleyi</i>	1.4646	2.65	178.94	113.74	10.1	trace	trace
アカエイ (sting ray) <i>Dasybatus japonica</i>	1.4710	1.09	174.59	139.97	2.23	0	10000
カスザメ (angel shark) <i>Squatina japonica</i>	1.4720	1.39	186.04	123.65	1.25	trace	trace
オシザメ <i>Pseudotriakis acrages</i>	1.4632	1.29	175.52	102.76	5.25	trace	trace
シユモクザメ (hammerhead shark) <i>Sphyrna zygaena</i>	1.4775	8.04	167.38	209.93	2.48	trace	32800
オナガザメ (thresher shark) <i>Alopias pelagicus</i>	1.4630	5.44	170.14	152.22	2.7	trace	9500
ゾウサメ (goblin shark) <i>Mitsukurina owstoni</i>	1.4639	0.26	158.16	111.35	25.4	trace	trace

C. 飼育結果

まぜココノホシギン鯨肝油に就て成長試験を行つたところ本肝油を投与した白鼠群の体重増加は対照とし

* 吉田, 農化 13, 120 (1937)

Table 3 Increase of body weight after adding of oil.

Type of fat fed	Series	Sex	Increase of weight in 35 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	T	♀	22	22.75	
	T	♂	27		
	U	♀	19		
	V	♂	23		
Soy-bean oil (control)	T	♀	46	62	100
	T	♀	56		
	U	♀	69		
	V	♂	77		
Liver oil of <i>Chimaera barbouri</i>	T	♀	52	55.75	89.9
	U	♀	58		
	V	♀	50		
	V	♂	63		

November 1~December 6, 1950

て用いた大豆油のそれに対し 90% 程度であつた。(この程度の試験では統計的に有意な差を見出し得ない) なお試験開始後 3 週間目より毎日白鼠の糞を集め、アルコール中に貯蔵し 10 日分の糞を集めて脱水芒硝と煉り、エーテル抽出により粗脂肪を分離した。

Table 4 Properties of crude oil in feces.

Type of fat fed	Crude oil %	N _D ⁴⁰	Iodine Value	Coefficient of digestibility %
None (Fat-free basal)	4.16	1.4889	46.82	97
Soy-bean oil (control)	4.55	1.4867	62.9	
Liver oil of <i>Chimaera barbouri</i>	11.02	1.4620	59.1	93.1

Properties of rats body fats

Type of fat fed		Crude oil %	N _D ⁴⁰	Iodine Value	Sap. V.	Unsap. m. %
Soy-bean oil (control)	Liver oil	0.96	1.4750	100.15	191.73	2.98
	Viscera oil	13.09	1.4668	51.68		
	Meat oil	—	1.4628	51.06	206.46	
Liver oil of <i>Chimaera barbouri</i>	Liver oil	0.70	1.4723	115.97	190.95	3.49
	Viscera oil	10.08	1.4609	64.92		
	Meat oil	—	1.4628	59.21	204.16	

その結果 Table 4 に示す如く、ココノホシギン鰵肝油投与群の糞中粗脂肪は大豆油又は無添加のものに較べかなり多く、したがって消化率も低くなつたが、一役特徴については大なる差を認め得なかつた。又試験終了後直ちに白鼠を屠殺しエーテル抽出により体各部の油脂を分ち、その特徴を比較したが試料油の差による体油の差は殆んど認め得なかつた。

ココノホシギン鰵肝油は 30% 以上の不飽和物を含み、この不飽和物は主としてセラキル・アルコール、パチル・アルコール等の高級アルコールより成ることが知られている。またこれ等アルコール類の栄養価の程度ないし毒性の有無については全く不明である。そこで筆者等はココノホシギン鰵肝油の栄養価が大豆油よりも低い理由を究明する一手段として本肝油より常法により不飽和物を分ち、残りの脂肪酸部分をエチル・エステルとし、(沃素価 75.42, 鹼化価 175.73) その栄養価を大豆油エチル・エステル (沃素価 117.2) と比較試験した。その結果は Table 5 の如くである。

Table 5 Increase of body weight after adding of ethyl esters of mixed fatty acids of *Chimaera barboursi*-liver oil.

Type of fat fed	Series	Sex	Increase of weight in 29 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	V	♀	25	28	
	V	♂	31		
Ethyl esters of mixed fatty acids of soy-bean oil (control)	U	♂	66	64.25	100
	U	♀	56		
	V	♀	60		
	V	♂	75		
	V	♀	75		
Ethyl esters of mixed fatty acids of <i>Chimaera barboursi</i>	U	♂	78	71.25	111
	U	♀	63		
	V	♀	65		
	V	♂	79		
	V	♀	79		

May 8~June 6, 1952

本結果によればココノホシギン鰵肝油より不飽和物を抜いた混合脂肪酸部分のエチル・エステルは最も大豆脂肪酸エチル・エステルに劣らぬことを認めた。(統計的には有意な差と云えぬ)

即ちココノホシギン鰵肝油の栄養価が大豆油に比較して劣るのは多量に存在する不飽和物のためと思われる。

またヒラガシラ、クロコ鰵、アブラ鰵等の肝油について同様試験を行つたところ、Table 6 に示す如く、ヒラガシラ及びアブラ鰵肝油は大豆油に対し殆んど遜色を認めなかつたが、クロコ鰵肝油は悪く 1 匹は試験開始後 22 日目に死亡した。これはおそらく多量のスクワレンを含有するためと思われる。

更にアカエイ、カサ鰵、オシ鰵、シユモク鰵、オナガ鰵、ゾウ鰵等の肝油についても同様に試験したところシユモク鰵以外は大豆油にさほど劣らぬ栄養価を示した。シユモク鰵肝油の栄養価が低いのは肝油の沃素価がかなり高いためと従来より知られているビタミンハ過剰障害 (1 日大約 5 万単位) によるのではないかとと思われる。

Table 6 Increase of body weight after adding of oil.

Type of fat fed	Series	Sex	Increase of weight in 29 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	D	♀	8	10.5	
	D	♂	13		
Soy-bean oil (control)	D	♀	54	47.7	100
	D	♂	54		
	E	♂	42		
	E	♀	41		
Ground shark liver oil	D	♂	57	46.5	97.5
	D	♂	44		
	E	♀	44		
	F	♂	41		
Liver oil of <i>Etmopterus</i> sp.	D	♂	38	36.3	76.1
	D	♀	died(22days)		
	E	♂	31		
	F	♀	40		
Dog fish liver oil	D	♀	44	46.5	97.5
	D	♂	49		
	E	♂	40		
	F	♂	53		

January 23~February 21, 1951

Ⅲ 摘 要

コノホシギン鮫、ヒラガシラ、クロコ鮫、アブラ鮫、カス鮫、オシ鮫、シユモク鮫、オナガ鮫、ゾウ鮫等9種のサメ肝油及びアカエイ肝油の栄養価を白鼠を用いて測定し次の結果を得た。

(1) カス鮫、ヒラガシラ、アブラ鮫、オシ鮫、アカエイ等の肝油はなんら毒性を示さず、対照として用いた大豆油の栄養価に略匹敵する。

(2) 31%の不飽和物を含むコノホシギン鮫肝油は大豆油に較べ多少栄養価が劣るが、毒性を示すことはなく、また不飽和物を除いた混合脂肪酸のエチル・エステルは大豆油混合脂肪酸エチル・エステルのそれよりも良好であつた。即ちコノホシギン鮫肝油中に存在すると云われるキミル、パチル、セラキ

ル・アルコール等の栄養価については今後の研究にまたねばならぬが、少くとも肝油中に存在する場合のうちに脂肪酸とエステル状に結合している際は特別な害作用を認め得ない。

(3) クロコ鮫及びシユモク鮫肝油の栄養価は他の肝油に較べかなり劣る。

終りに御助言を賜つた東博士及び動物飼育に尽力された新聞富子、大田良子、荒井君按の諸氏に厚く謝意を表する。

Table 7 Increase of body weight after adding of oil.

Type of fat fed	Sex	Increase of weight in 31 days (g.)	Average increase of weight (g.)	Rate of increase
None (Fat-free basal)	♂	29	46	
	♀	46		
	♂	57		
	♂	65		
	♀	33		
Soy-bean oil (control)	♂	89	80.4	100
	♂	86		
	♀	88		
	♀	64		
	♂	75		
Sting ray liver oil	♂	87	74.25	92.3
	♂	94		
	♀	49		
	♂	67		
Angel shark liver oil	♂	70	81.4	101.2
	♂	98		
	♀	98		
	♀	65		
	♂	76		
Liver oil of <i>Pseudotriakis oerages</i>	♂	72	78.2	97.3
	♀	72		
	♂	91		
	♀	85		
	♂	71		
Hammerhead shark liver oil	♀	44	49.5	61.5
	♂	57		
	♀	56		
	♂	41		
Thresher shark liver oil	♂	64	72.8	90.5
	♂	74		
	♂	101		
	♀	52		

Goblin shark liver oil	合	65	77	95.7
	♀	71		
	合	92		
	♀	83		
	合	74		

August 24~Sept. 25, 1951

◇

雑 録 (その五)

○ 訂 正				誤	正
巻 号	頁	欄	行		
17	12	表紙	2	耐蝕性	耐蝕性
		"	4	北海道ホツケ	北海道産ホツケ
		"	5	水産動物のビタミン B_{12} 含量	魚類のビタミン B_{12} 含量
		"	英文目次	The vitamin B_{12} content of aquatic animals	The vitamin B_{12} content of fishes (1),
	370	文献	2	(42)	(12)
	378	—	10	分たれる得る	分たれ得る
	379	Fig. 2	4	○△ ; individual	●▲ ; individual
	380	Table (説明)	1	u ; variance	u ; variance
	"	" (")	3	$n_1=l$	$n_1=1$
	"	Fig. 3	1	Changes is	Changes in
	389	英文表題	2	aquatic animals	Aquatic Animals
	"	"	"	vitamin B_{12} content	Vitamin B_{12} Content
	"	英文抄録	14	Cololabis saira	Cololabis saira
	390	Table 1	4(段)	sodium butyrate 0.2g.	sodium butyrate 2.0 g.
	392	"	4 15(")	Cyprinus carpio	Cyprinus carpio

Studies on the Nutritive Values of Lipids (Part II) Nutritive Values of Component Fatty Acids of Hardened Sardine Oil

Takashi KANEDA and Seinosuke ISHII

In a previous paper ^{*} we reported that the hardened sardine oil with an iodine value of 90 which was processed by using Raney-Ni as a catalyst showed a nutritive value better than that of market butter-fat, as far as our experimental method was concerned. Although many investigators have studied on nutritive value of hardened oils, few efforts have been paid for the feeding test in regard to component fatty acids of hardened oils.

The authors, therefore, carried out an experiment using albino rats as test animals to compare nutritive effects upon them. Ingredient of the feed were ethyl esters of saturated fatty acids, solid unsaturated acids and liquid acids prepared from the hardened sardine oil stated above. In addition the nutritive values of highly unsaturated fatty acids and its partially reduced products were examined. The results obtained were as follows:

(1) The ethyl esters of both liquid acids with an iodine value of 123 and solid unsaturated acids which were prepared from solid acids by Bertrams method showed nutritive values almost same as that of the ethyl ester of oleic acid. But ethyl esters of saturated acids revealed to be less nutritious than that of the former acids.

(2) The ethyl ester of highly unsaturated fatty acid (iodine value 365) and its partially reduced product (iodine value 273) exhibited retarding action upon the growth of the rats. However, ethyl esters of two other products partially reduced from highly unsaturated acids (iodine values 174 and 152 respectively) stood at nutritive values nearly same as the ethyl ester of oleic acid. No detrimental effects upon the growth of the test animals were observed with those ethyl esters.

* Bull. Jap. Soc. Sci. Fisheries, Vol. 14, No. 6, 285 (1949).

脂質の栄養價に關する研究 (第 VII 報)

Studies on the nutritive values of lipids (part VII)

イワシ硬化油中に含まれる各種脂肪酸の栄養價

Nutritive values of component fatty acids of hardened sardine oil

金 田 尙 志 石 井 清 之 助
(Takashi Kaneda) (Seinosuke Ishii)

I 緒 言

筆者等は本研究の第 I 報⁽¹⁾において、沃素價 90 程度のイワシ硬化油の栄養價は筆者等の試験方法の範圍においてはバター脂に較べ何ら遜色ないことを認めた。ところでこの硬化油の脂肪酸組成を調べてみると、大約半分は固體酸であり、そのうちの半ば以上は固體不飽和酸より成ることが判つた。しかるに融點の高い固體酸グリセリドを多量に含む油脂の栄養價が劣ることは古くより知られたことである。

また尾崎氏は天然に存在する不飽和脂肪酸のうち C_{18} 酸であるオレイン酸最も栄養價高く炭素數及び不飽和度の増加に伴い栄養價は低下することを認めている。ところで Armstrong⁽⁴⁾によれば本邦産イワシ體油の脂肪酸組成は大略以下の如くで、 C_{18} 酸よりも炭素數の多い脂肪酸をかなり多く含んでいる。

飽和酸 (%)			不飽和酸 (%)			
C_{14}	C_{16}	C_{18}	C_{14}	C_{18}	C_{20}	C_{22}
6	10	2	13	24	26	19

即ちこれ等の點を考慮に入れると固體酸及び炭素數の多い脂肪酸を多く含むイワシ硬化油が何故栄養的に良いとされているバター脂に劣らぬのか疑問をいだかざるを得ない。そこでこの疑問を解決する理由としては次のような點を挙げようと思う。即ち(1)硬化油中に極めて栄養價の高いものが存在する。(2)從來の考え方とは異り炭素數の多いものでもある程度不飽和度を減じたものは栄養的に良好である。(3)固體不飽和酸グリセリドの栄養價はそれほど劣らない、といったような點が考えられる。

ところで從來硬化油の栄養價に關しては多くの研究がなされているが、含有脂肪酸のおおのの栄養價についての報告は殆んどない。又硬化油製造の際生ずるイソオレイン酸の栄養價については先年盛んに論争されたバグセン酸⁽⁵⁾を除いては Barbour⁽⁶⁾の報告がある程度で、果して

オレイン酸に比較し栄養的に劣るものかどうか全く不明である。そこで筆者等はこの問題を解決するため沃素價 90 程度のイワシ硬化油より混合脂肪酸を分ち、これを分別結晶及び減壓蒸溜により飽和脂肪酸、固體不飽和酸、液體酸等に分ち、更にこれをエチル・エステルとしたものの個々について栄養試験を行つた。なお對照としては前記のごとく栄養價最も高いと云われるオレイン酸エチル・エステルを用いた。

その結果オレイン酸よりも更に沃素價の高い不飽和酸でも餘り栄養價は劣らず、又イソオレイン酸混合物を含む固體不飽和酸の栄養價も殆んどオレイン酸のそれに匹敵し、固體酸のみが多少劣ることを認めた。

また炭素數の多い高度不飽和酸を分ち、これを部分水添したところオレイン酸よりもかなり沃素價高く、炭素數も多いにかかわらずさほど大なる差が認められなかつた。

II 實驗之部

1. 供試油: イワシ油をアルカリ精製後白土處理し出發油とした。(沃素價 166, 鹼化價 193) 即ち本油にシリコン・ラネー觸媒を 5% 加え常壓 150°C で水素添加を行い沃素價 88 のものを得た。この硬化油を常法により鹼化後、鹽酸を用いて混合脂肪酸を分つた。次いでこの混合酸を鉛鹽アルコール法により固體酸と液體酸に分ち、更に固體酸は Bertram の方法により飽和酸と不飽和酸に分ち、後者は再度鉛鹽アルコール法に附して混在する液體酸を出来るだけ除いた。

その結果沃素價 118 を示す液體酸 53% と沃素價 41 の固體酸 47% を得、固體酸は 47.8% の飽和酸 (全混合脂肪酸に對し 22.48%) と 52.2% の固體不飽和酸 (全混合酸に對し 24.52%) を含むことを知つた。そこでこれ等脂肪酸を夫々乾燥鹽酸ガス觸媒のもとにエチル・エステルとし、これを精製の意味から減壓蒸溜に附した。また對照脂肪酸としては前記のごとくオレイン酸を用いた。即ち原料油として不飽和酸の大部分がオレイン酸

より成ると云われるツバキ油を用い、本油の混合脂肪酸より固體酸を除き、残りの液體酸をエチル・エステルとし減壓蒸溜に附した。なおこの脂肪酸をカリ鹽とし KMnO_4 溶液を用いて Hazura 氏酸化法によりオキシ酸とすると融點 132° のデオキシステアリン酸を生じ又オゾン分解により融點 106° のアツエライン酸が得られた點より考え本脂肪酸がオレイン酸であることは間違いない。

これ等脂肪酸エテルの一般特數は次表の如くである。

第1表 イワシ硬化油中の各種脂肪酸
エチル・エステルの一般性狀

試 料	N_D^{20}	沃度價	鹼化價
オレイン酸エチル(對照)	1.4417	78.99	183.95
液體酸エチル	1.4475	123.39	169.27
固體不飽和酸エチル	1.4465	88.06	181.17
飽和酸エチル	1.4336	0	187.10

また高度不飽和酸及びその部分水添物はイワシ油の混合脂肪酸をソーダ鹽アセトン法に附し出来るだけ飽和酸を除き、これを更にリチウム鹽アセトン法によつて高度不飽和酸を得た。これを前同様エチル・エステルとし、減壓蒸溜に附して C_{18} 酸以下の部分を可及的除きラネー觸媒を用い部分水添を行った。その性狀は第2表の如くである。

第2表 高度不飽和酸エチル及びその
部分水添物の一般性狀

試 料	沃素價	鹼化價	不鹼化物 (%)
高度不飽和酸エチル	365.8	167.8	2.66
同部分水添物エチル I	273	—	—
同 II	174	—	—
同 III	152	—	—
同 IV	70	—	—

2. 試驗方法：白鼠を用い制限食による成長試験によつた。即ち體重 80 g 程度の白鼠に下記組成の基本飼料 1 日 1 匹當り 8.5 g を投與し、體重略々恒量となつた時試験すべき脂肪酸エチル・エステル 1.5 g (飼料中 15%) を投與し、以後大約 1 カ月間の體重増加を測定すると共に白鼠の状態を観察した。なお高度不飽和酸エチル及びその部分水添物の試験は「高度不飽和酸の毒性は多量の酵母を同時に與えることにより消失する」と言われている點を考慮し、基本飼料中の酵母量を 2% に減じた。なお試料エステルは 1 匹當り 1 g とした。(本飼料 8.5 g 中のビタミン含量は大略 A 40 U.S.P., B_1 34 γ ,

B_2 8 γ , B_6 5 γ , ニコチン酸 68 γ である)。

第3表 基本飼料組成 (%)

精製白米粉	67
脱脂カゼイン	10
マ氏鹽	3
乾燥ビール酵母	5
マデロ肝油 (1%酒精溶液)	1滴

3. 飼育結果及び考察：供試動物の都合上同時に試験を行い得なかつたが得られた結果は次表の如くである。

第4表 液體酸エチル・エステル添加
後の白鼠の増加體重

	系統	性別	28日間の 増加體重 (g)	同増加體 重平均 (g)
無添加對照	G	♀	4	-1.5
	H	♀	-5	
	H	♀	-3	
	H	♂	-2	
オレイン酸エチル (對 照)	G	♀	32	30
	H	♀	31	
	H	♂	30	
	H	♂	27	
液體酸エチル	G	♂	36	30.7
	G	♀	29	
	H	♀	30	
	H	♂	28	

12月1日～29日, 1949.

第5表 飽和酸エチル・エステル添加
後の白鼠の増加體重

	系統	性別	28日間の 増加體重 (g)	同増加體 重平均 (g)
無添加對照	M	♀	17	18.25
	M	♂	18	
	O	♂	21	
	P	♀	17	
オレイン酸エチル (對 照)	M	♂	42	35.8
	O	♀	33	
	O	♂	38	
	P	♀	30	
	P	♂	36	
	M	♀	22	
飽和酸エチル	M	♂	36	27.6
	O	♀	25	
	O	♂	28	
	P	♂	27	
	P	♀	27	

2月23日～3月23日, 1950.

第6表 固體不飽和酸エチル・エステル添加後の白鼠の増加體重

	系統	性別	28日間の 増加體重 (g)	同増加體 重平均 (g)
オレイン酸エチル (對 照)	N	♀	37	41.75
	O	♂	65	
	P	♀	15	
固 體 不 飽 和 酸 エ チ ル	N	♀	42	38.7
	O	♂	49	
	P	♀	24	

1月22日～2月19日, 1952.

第7表 固體不飽和酸エチル・エステル添加後の白鼠の増加體重

	系統	性別	14日間の 増加體重 (g)	同増加體 重平均 (g)
無 添 加 對 照	W	♂	11	13.3
	W	♂	15	
	W	♀	14	
	X	♀	11	
	X	♂	17	
	Y	♂	12	
オレイン酸エチル (對 照)	W	♀	26	25.8
	W	♂	31	
	X	♀	17	
	Y	♂	28	
	Y	♀	27	
固 體 不 飽 和 酸 エ チ ル	W	♀	20	24.4
	W	♂	26	
	X	♀	25	
	Y	♀	25	
	Y	♂	26	

6月3日～17日, 1952.

まず液體酸エチル・エステルについて見るに、試験中白鼠は試料を何ら嫌悪することなくよく食下し、對照のオレイン酸エチルとの間に差を認め得なかつた。(統計的には有爲な差があるとは云えぬ)。

また固體酸エチルも白鼠はよく食下したがオレイン酸エチルに劣りこの事は危険率5%で結論し得る。また固體不飽和酸エチルについては2回試験を行つたがオレイン酸との間に大なる差を認め得なかつた。

更に高度不飽和エチル及びその水添物については次表の如き結果を得た。

第8表 高度不飽和酸エチル及びその部分水添物添加成長試験

試 料	系統	性別	26日間の 増加體重 (g)	同平均 (g)
無 添 加 對 照	H	♀	14	13.5
	I	♀	13	

オレイン酸エチル (對 照)	G	♂	22	25.25
	H	♀	22	
	I	♂	30	
	K	♀	27	
高 度 不 飽 和 酸 (I. V. 365)	G	♀	-10	7.5
	H	♀	1	
	I	♂	22	
	K	♀	17	
同部分水添エチル I (I. V. 273)	G	♀	6	12.75
	H	♀	10	
	I	♀	21	
	K	♂	14	
同 (I. V. 174) II	G	♂	24	24.5
	H	♀	23	
	I	♀	20	
	K	♂	21	
同 (I. V. 152) III	G	♂	22	25.6
	H	♀	28	
	I	♀	26	
	K	♂	27	
同 (I. V. 70) III	G	♂	12	17.25
	H	♀	16	
	I	♀	15	
	K	♂	26	

7月9日～8月4日, 1949.

本試験中高度不飽和酸エチル及び沃素價273の部分水添エステルを添加したものは食残す傾向がありしかも體毛は黄色を帯びた。又高度不飽和酸を與えた白鼠の口のまわり及び前肢の毛は脱毛した。(この原因については目下研究中である)但し沃素價を174以下に下げた試料は何ら嫌悪することなくよく食下し毒性は全然認められぬ許りでなく、沃素價172と152のものはオレイン酸に匹敵する値を示した。即ち炭素数が多い脂肪酸でも不飽和度のある程度減じたものは毫も毒性を示さず又營養的にもかなり良いことを知つた。

III 摘 要

沃素價88のイワシ半硬化油より液體脂肪酸、固體不飽和酸、飽和酸を分ち各々のエチル・エステルの營養價を白鼠を用いて試験し次の結果を得た。

(1) 沃素價123の液體酸エチル・エステルは對照として用いたオレイン酸エチルに較べ何ら遜色なく、又固體不飽和酸エチルについても略々同様の結果を得た。但し飽和酸エチルは明らかに劣つた。

(2) なお炭素数の多い脂肪酸の營養價を知るためC₂₀及びC₂₂酸混合物と思われる高度不飽和酸を分ち、

そのエチル・エステルをラネー觸媒で部分水添したところ、沃素價 174 及び 152 のものはかなり不飽和度が高いにもかかわらず、オレイン酸エチルに劣らず（この際 B_1 34 γ , B_2 8 γ を投與した）炭素数の多い不飽和酸でも多少不飽和度を減じた場合はかなり栄養價が高いことを認めた。但し沃素價 365 の高度不飽和酸エチル及び沃素價 273 の部分水添エステルは明らかに劣り、體毛は黄變し、特に高度不飽和酸を與えた白鼠の前肢及び口のまわりの毛は脱毛した。

終りに御助言を賜つた水産研究所技官東博士及び動物飼育に盡力された荒井君枝、大田良子、倉持このの諸氏に厚く謝意を表する。

文 献

- (1) 東・金田・中嶋：日水誌，14, 6, 285 (1949).
- (2) H. M. Evans and S. Lepkovsky: J. Biol. Chem. 96, 169 (1933).
- (3) 尾崎：農化，3, 8, 977, 11, 1201 (1927).
- (4) E. F. Armstrong and J. Allan: J. soc. chem. Ind. 43, 216 (1924).
- (5) J. B. Boer, C. P. Jansen, A. Kentie: Nature 158, 201 (1946). J. Nut. 33, 339, 359 (1947).
A. Kentie: Netherland Milk Dairy 1, 118 (1947).
- (6) A. D. Barbour: J. Biol. Chem. 11, 63 (1933).
- (7) S. H. Bertram: Z. Unters. Lebensm. 55, 182 (1928).
- (8) 吉田：農化，13, 2, 120 (1937).

(東海區水産研究所)

ヒメアサリとアサリの差異について

相 良 順 一 郎

(東海区水産研究所)

On the Taxonomic Difference between *Venerupis semidecussata*
and *V. variegata*

Junichiro SAGARA

Two closely related bivalves, *Venerupis semidecussata* and *V. variegata*, so far distinguished by the morphology of shell but unsatisfactorily, were found to possess distinctly differentiated such soft organs as form of siphon, siphonal tentacles and shape of sperm-head. Writer's finding reveals the clear-cut difference between the two species.

ヒメアサリとアサリとが同種であるか否かについては、これ迄屢々論議されてきた。初め TOMLIN (1923) は British Museum 所蔵の標本を調査して両者は同種であると発表した。その後、この見解に対して平瀬 (1934) は樺太、千島、北海道、本州、四国、九州、朝鮮等の各地の多数の標本を調査して、ヒメアサリとアサリとは貝殻上から見て種を判然と区別することは困難であるが、肉眼的には殻表彫刻の細い事、殻内面の外套湾入の浅い事等の特徴に基いて、ヒメアサリをアサリの亜種とすることをすゝめたいと思うと報告している。木下 (1939) は PILSBRY の意見に基いてヒメアサリと同定した北海道産のものを、平瀬の研究結果と比較検討して、北海道産のものはヒメアサリではなく、寧ろアサリそのものの地方型とみるのが妥当であるとした。黒田 (1947) は本州各地から集めた材料を比較検討して、両者を同一種と断ずることは許されないと述べているが、その報告の中で Stanford 大学の KEEN は黒田の送つた標本から兩種を別種であるとしている旨付記している。田中 (1951) は黒田の標本を使つて、小標本の理論から両者の貝殻の形態学的差異の有意性を論じ、その中で放射肋数には有意な差がないが、外套湾入の深さと貝殻の厚みに於いてアサリは常にヒメアサリより優つているとした。

両者の差異についてのかゝる論争は、単に貝殻の形態学的特徴に基づくものであつて、軟体部については未だ何等の報告がない。筆者は千葉県小湊産のヒメアサリについて軟体部の観察を行つた際、アサリのそれと比較すると明瞭な差異があることを認めたので、こゝに報告し参考にと供する。本報告に当り懇切なる御指導を戴いた滝清博士並びに東京水産大学教官猪野峻氏に対し深甚なる謝意を表する。

観 察 結 果

I. a. 水管の形状と長さ

海水中で水管を伸ばしたところを見ると、アサリでは水管の前端で吸水管と排水管とが二つに分かれ、基部の大半が癒着しているが、ヒメアサリは水管の基部に近いところで二つに分かれる。水管の長さはアサリでは殻長の 1.5 倍位まで延びるが、ヒメアサリでは殻長の $\frac{1}{3}$ 位しか延びない。従つて貝殻内面の外套湾入もアサリが深く、ヒメアサリは浅いわけである。(図 1, 2, 参照)

1952 年 7 月 18 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 78 号 (印刷費負担)

b. 吸水管の口縁部の形状

アサリは内側の大きい触手は突起がなく、枝分れしていないが、ヒメアサリでは触手に突起があり、枝分れている。従つてアサリでは吸水管の構造は簡単であり、ヒメアサリは複雑である。(図 3, 4 参照)。排水管の触手には両者の差異がみられない。

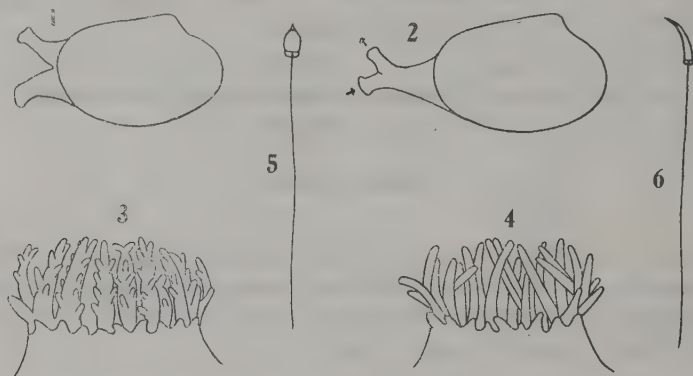


Fig. 1 Comparison of soft body in *Venerupis semidoassata* (2, 4 & 6) and *V. variegata* (1, 3 & 5); 1 & 2 showing the siphon extended out of shell, 3 & 4 the structure of inhalent siphon, and 5 & 6 sperin.

II 2. 精子頭部の形状

アサリの精子頭部は長さ $7 \sim 10 \mu$ で、弓形に曲り細長い円錐形をしている。これに対しヒメアサリは短く 5μ で、極の実型をなす。(図 5, 6 参照)。尚、卵子の形状には両者の差異がみられなかつた。

以上は両者の明瞭な差異であるが、他の部分についても多少の差異が認められる。例えば、ヒメアサリの上鰓は下鰓の $1/3$ 位の大きさであるが、アサリの上鰓は下鰓より稍小さい程度である。唇瓣は細長い三角形をしているが、その底辺の長さがアサリはヒメアサリより長く、又唇瓣そのものがアサリはヒメアサリより大である。軟体部全体の色調についてはアサリは橙色に近いが、ヒメアサリは淡黄色に近い等である。

これを要するに、ヒメアサリとアサリとの差異は貝殻の形態学的特徴からすると、傾向的なものであつて決定的なものではないが、軟体部に於いて水管全体の形状及び長さ、吸水管の触手の形状、精子頭部の形状等に明瞭な差異が認められる。従つてヒメアサリとアサリとは明らかに別種として取扱うべきである。

文 献

- 1) 平瀬信太郎 (1934): “アサリとヒメアサリとは貝殻上区別すべきか”, 動維, 46 (545), 112~113.
- 2) 木下虎一郎, 渋谷三五郎 (1939): “北海道産蛸の種類と産卵期に就いて”, 北水試旬報, 410, 3~7.
- 3) 黒田徳米 (1947): “アサリ考” 夢蛤, 19, 8~9.
- 4) —— (1948): “アサリに関する KEEN 女史の見解”, 夢蛤, 29, 9~11.
- 5) 村瀬かつ子 (1944): “アサリ *Venerupis philippinarum* (ADAMS et REEVE) の殻の測定的研究”, 動維, 59, (4, 5, 6), 112~113.
- 6) R. TANAKA (1951): “Biostatistical grounds for specific differentiation between two species of *Venerupis* (Bivalva)” *Annot. zool. Jap.*, 24 (3), 163~169.

魚肉の坐りについて—I.

坐りに對する無機鹽類の影響

右田正男・岡田稔

(東海区水産研究所)

Setting Phenomenon of Fish Muscle—I.

Influence of Electrolytes

Masao MIGITA and Minoru OKADA

It has been well known as a setting phenomenon that sticky paste produced when fish muscle is ground with an adequate quantity of salt, turns on standing to an elastic jelly getting rid of adhesiveness. Presence of salt is indispensable with the case. The process is deemed to involve two stages—peptization of muscle protein (myosin) and gelation of the sol thus formed. The reason why two opposite reactions, peptization and gelation can take place under the same condition, that is, in the presence of salt which may favour solvation of protein, has been left unsolved.

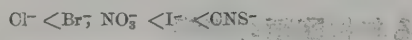
Intending to throw light on this problem, we have examined the influence of different salts on the setting of horse mackerel meat. Salt was added so as to form 0.5 mol solution when assumed to be completely dissolved in water in the meat. Results are summarized in Table 1 to 3.

Salts can be divided into three groups with respect to the effect on the setting of meat.

Group	Characteristics	Salts
I	Forms sticky paste which does not turn to elastic jelly.	Fluorides, sulfates, phosphates, acetates and citrates of alkalimetals.
II	Forms an elastic jelly sooner or later.	Chlorides, bromides, iodides, nitrates and rhodanates of alkalimetals; Mg salts; Acetates of alkali-earth metals; sulfates of Mn, CoII, FeII, NiII.
III	Coagulates proteins with simultaneous dehydration.	Salts of heavy metals and polyvalent metals.

Salts of alkali metals belong to either Group I or II, and exert different effects according to the kind of anions, while no appreciable differences are observed when cations differ. Speciality observable in Mg salts, acetates of alkali-earth metals, sulfates of Mn, CoII, FeII and NiII is obviously due to influences of cations. The influences of heavy metal salts are deemed to have something to do with firm and extensive formation of metal-protein complex. However we have no evidence for further interpretation of the case.

Ability of anions to cause setting is found qualitatively by organoleptic observations, to be in the following order



Thus presence of lyotropic series is recognized. Inversely, then, we can predict the extent of ability of anions in causing the setting if their positions in lyotropic series are known. For example, we have the following series with regard to volume contraction of solutions, which is a phenomenon due to hydration of ions,



Then $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ will be expected to fail, while $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ to be very effective in making meat set. This presumption is proved actually (Tab. 3).

In conclusion, we are in an opinion that the setting phenomenon occurs when muscle proteins are strongly hydrated under the influence of anions, and that important role played by salt in this phenomenon consists in its ability to make protein hydrated.

魚肉を攪潰して適当量の食塩を混和すると粘稠な糊様のものとなるが、之を放置すると粘着性を失つて弾力の強い一種のゼリーを生成する事がある。一般にこの現象は“坐り”として知られている。

坐りの機構については平野氏¹⁾、清水氏²⁾の研究があり、両氏の考えは坐りに与る肉蛋白は筋肉の主成分であるミオシンである事と、坐りの第一段階はこのミオシンが食塩の添加及び攪潰によつて解膠溶解してゾルの形になるという点に於ては一致しているが、このゾルが如何にして“坐るか”について、清水氏はミオシンがある種の酵素作用を受けて不溶性のゲルに変化する変性現象であるとし、平野氏は解膠されたミオシンは表面積が大きくなるので添加食塩を多量に吸着し電荷を失ひ不安定となり衝突癒合してゲルを生ずるとした。清水氏の説は性質不明の酵素を想定する所に不安が感ぜられるし、平野氏の説は蛋白という親水性コロイドのゲル化を余り疎水性コロイドの凝析の如く考えすぎている様に思われる。

食塩の存在は蛋白の水和を促し解膠を有利ならしめると思われるが、何故解膠とは方向の全く相反する凝結が同じ条件即ち食塩の存在の下におこるかについては、まだ満足な説明が与えられていない。我々は親水性コロイドの安定は第一に水和、第二に電荷により保たれ、特に水和の影響の大きいこと³⁾、ゲルがゾルと異なる特徴はその固形性と弾性にあり、その弾性は溶媒和された分散質が例えば海綿の如きある骨格を作っている為とされている事⁴⁾、及び坐つた肉蛋白には大きな弾性の現われる事から、親水性コロイドたる肉蛋白のゲル化である坐りに於てもある種の骨格構造の生成と共に、肉蛋白の水和が極めて重要な役割をなしていると考えた。

然るに親水性コロイドの水和は周知のように塩類によつて大きな影響をうける。従つてもし我々の考えのように肉蛋白の坐りが水和と密接な関係があるならば、坐りの現象は添加する塩の種類によつて著しい影響をうけるべきであると考え、まずこれについて若干の実験を行った。

実 験

試料—原料魚としてマアジを用いた。これは比較的新鮮なものが容易に且つ時季を問わず入手し得る他、清水氏の指摘された様に非常に坐り易いので夏季に於いても腐敗の心配なく研究し得るからである。

実験方法—マアジの精肉の摺身に種々な無機化合物(二三の有機酸塩をも含む、第 1.3. 表参照)を加えて混和攪潰し、これを放置してその影響をみた。蒲鉾中の食塩含量は 1.4~3.5%、平均 2.4%、即ち蒲鉾中の水分に対し食塩がとけているとすれば約 0.56M となる。そこで塩の添加量は、肉中の水分に添加塩が溶けると考えた場合塩溶液の濃度が 0.5M となる様に選んだ。

なお坐りの判定は清水氏に従い肉が手に附着しなくなれば坐りが起きたとし、観察は室温（27～29°C）にて2時間続けて行い、更に5～6°Cに18時間放置した後再び行つた。

実験結果

実験結果を第1～第3表に示す。

この実験条件では塩類を加えなければ摺身に何の変化も認められない。塩の存在は坐りの必須条件である。塩類は魚肉の坐りに及ぼす影響から次の三種類に分けられる。

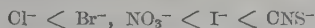
- A …… 混和後粘稠な肉糊を作るが放置しても坐りを起さないもの。
- B …… 生じた粘稠な肉糊が速い遅いはあるが結局坐りを起すもの。
- C …… 肉の著しい脱水を起し肉蛋白を凝固沈澱せしめるもの。

即ち、第1表中、1価アルカリ金属のクエン酸塩、弗化物、硫酸塩、醋酸塩は(A)に属し、1価アルカリ金属の塩化物、臭化物、硝酸塩、沃化物、ロダン塩及び2価アルカリ土類金属の醋酸塩、及びMg塩は(B)に属し、Mgを除くアルカリ土類金属塩、3価金属塩は(C)に属す。

又第3表の実験に用いたアルカリ金属塩は、(A)或は(B)の何れかに属する。

一般に重金属塩は(C)に属するが、例外として MnSO_4 、 FeSO_4 、 CoSO_4 、 NiSO_4 は坐りを起す。何れも2価金属の硫酸塩、特に後の三者は第VIII属の遷移元素の2価の硫酸塩であるのは面白い。併し2価金属の硫酸塩は、 ZnSO_4 、 CdSO_4 にみる如く必ずしも坐りを起すとは限らない。

更に(B)群の坐りを起すアルカリ金属塩では塩の種類によつて坐りに到達する迄の時間に差がある。この場合陽イオンの種類による影響の差は認められないが、陰イオンの種類による差異は著しく、本実験条件下では塩を加えて播漬後 CNS^- では1分、 I^- では5分、 Br^- 、 NO_3^- では2時間以内に坐りが起きるが、 Cl^- では2時間以内では坐りは認められず18時間放置後坐りが起きているのが観察された。即ち



の順に早く坐りが起きる事が認められた。この順序は所謂 Hofmeister 順列と一致する。

但しこの結果は塩濃度 0.5M で行つた実験で得られたもので、塩濃度を変えれば更に違った結果になるかも知れない。

尚坐りのおこる速度は塩類のみでなく温度でも当然異なるべく、事実清水氏も指摘した様に、坐りは温度が高い程早く起る。例えば NaCl が存在する場合、25～27°C では2時間以内には坐らないが、31～32°C では2時間以内で坐りを起す。

考 察

ミオシンは筋肉フィブリル中では濃いゲルとなつてミセルを作つていると考えられて居り⁶⁾、摺身にするこのゲルの組織はこわれる。ゲル状態では粒子のブラウン運動は全く停止していると考えから、これが再び凝集してある構造をもつたゲル——坐り——になる為には一度ゾルの形になる必要があらう。そしてこの解膠作用が摺身に加えられる電解質によつて行われる事は容易に想像される所であり、又小笠原氏⁶⁾の播漬中の肉組織の顕微鏡観察によつても明らかに示されている。

次にこのゾルが如何にして弾性をもつたゲルになるか——即ち坐るかについての我々の考えは、緒言に述べた如く肉蛋白が適当に水和されたある骨格構造をもつたゲルを形成するということである。即ち電解質の存在によつて強く水和した膠質粒子が互にこの水の被膜を距てて一種の格子構造を作るとか、或は粒子がその排列の中間に水分子を包含して三次元的網目の構造を作るとか、とにかく凝集して一つの集団を作ると考える。もし充分に水和されていない粒子が互いに不規則に且つ緊密に凝集する時は、前記実験中(C)群、例えば重金属塩を添加した場合にみられる様に、分散媒である水は粒子の集合体から分離し集合体に弾性は

第 1 表 電解質の影響 (1)

Table 1 Influence of electrolytes (1).

Cation Anion	Li+	Na+	NH ₄ ⁺	K+	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Ba ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺
Citrate	—	—	—	—					
SO ₄ [—]	—	—	—	—	+				●
F [—]	—								
Acetate		—		—		+	+	+	
Cl [—]	+	+	+	+	+	●		●	●
Br [—]		+		+					
NO ₃ [—]	+	+	+	+	+	●	●	●	
I [—]	+	+		+					
CNS [—]	+	+	+	+	●				

+ : 坐りを起す Forms an elastic jelly

— : 坐りを起さぬ Forms a sticky paste, but no elastic jelly

● : 脱水凝固 Coagulates proteins with simultaneous dehydration

第 2 表 電解質の影響——2

Table 2 Influence of electrolytes (2).

I		II		III	IV	V	VI	VII	VIII
a	b	a	b	a	b	a	a	a	a
LiSO ₄ —	CuCl ₂ ●	MgSO ₄ +	ZnSO ₄ ●	AlK(SO ₄) ₂ ●	SnCl ₂ ●	Cr ₂ (SO ₄) ₃ ●	MnSO ₄ ●	FeSO ₄ +	
LiCl +	Cu(NO ₃) ₂ ●	MgCl ₂ +	ZnCl ₂ ●	AlCl ₃ ●	Pb-Ac. ●	CrK(SO ₄) ₂ ●	MnCl ₂ ●	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ●	
LiNO ₃ +	CuSO ₄ ●	Mg(NO ₃) ₂ +	CdSO ₄ ●		Pb-Ac. (basic) ●	Cr-Ac. ●		FeCl ₃ ●	
Na ₂ SO ₄ —	Cu-Ac. ●	Ca-Ac. +	Cd-Ac. ●		Pb(NO ₃) ₂ ●	CrCl ₃ ●		CoSO ₄ +	
Na-Ac. —	AgNO ₃ ●	CaCl ₂ +	CdCl ₂ ●					CoCl ₂ ●	
NaCl +		Ca(NO ₃) ₂ ●	HgCl ₂ ●					Co(NO ₃) ₂ ●	
NaNO ₃ +		Sr-Ac. +						NiSO ₄ +	
K ₂ SO ₄ —		Sr(NO ₃) ₂ ●						Ni(NO ₃) ₂ ●	
K-Ac. —		Ba-Ac. +							
KCl +		BaCl ₂ ●							
KNO ₃ +		Ba(NO ₃) ₂ ●							

Ac. = Acetate

第 3 表 アルカリ金属塩の影響

Table 3. Influence of salts of alkali-metals.

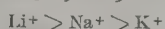
Na-Oxalate	—	K-Oxalate	—	NH ₄ -Oxalate	—
NaH ₂ PO ₄	—	KH ₂ PO ₄	—		
Na ₂ HPO ₄	—	K ₂ HPO ₄	—		
Na ₃ PO ₄	+				
Na ₂ CO ₃	+	K ₂ CO ₃	+	(NH ₄) ₂ CO ₃	—
NaHCO ₃	—	KHCO ₃	—		
Na ₂ SO ₃	—	K ₂ CrO ₄	+		
Na ₂ S ₂ O ₃	—	K ₂ Cr ₂ O ₇	+		
Na ₂ WO ₃	—	K ₄ Fe(CN) ₆	—		
Na ₂ B ₄ O ₇	—	K ₃ Fe(CN) ₆	+		
		Na-K-Tartarate	—		

認められないであろう。坐つた摺身がもとの生肉と異なる点は大きな弾性を示す事であつて、これは水分含量は同じであつても生肉の場合よりも蛋白粒子が水と強く親和しているためと考えられる。この様に水和は魚肉の坐りに重要な役割を演ずるものと考えられるが、この水和は添加された塩によつて著しい影響をうけ塩の種類によつては肉の摺身に水を加えてうすめた場合にも水分を全部包含したまゝゲル化するし、又塩の種類によつては上述の様に生の摺身からも脱水が起る。

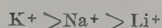
では電解質の種類が肉蛋白の水和一ひいては坐りの現象に影響を及ぼすのは如何なる機作によるものであらうか。

コロイドの水和が電解質によつて著しい影響をうけるのは、コロイドに吸着された電解質イオンがその水和性によつて水分子をひきつけ、間接にコロイドの水和を増加させるためとされている。⁷⁾⁸⁾⁹⁾

而してイオンの水和性、即ちイオンが自分の周りに水分子をひきつける力は、



の順に減少し¹⁰⁾、イオンの被吸着性即ちイオンがコロイドに吸着される能力にはイオンの水和性の順位とは逆の



なる順位の存在することが GIBBS の吸着平衡の理論から容易に導かれ、事実実験的にも確められている。^{*}

一方コロイドの水和に基く現象に対する電解質の影響から、電解質がコロイドを水和させる能力には

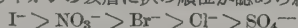


なる順位が認められ、陽イオンについては陰イオンほど著しくはないが $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ なる順位が認められている。

このようにコロイドを水和させる電解質の能力の順位と電解質の被吸着性の順位とが同じであることは、コロイドの水和に電解質の被吸着性が最も重要な役目をしていることを示すものであらう。

電解質がコロイドを水和させるにはまず、イオンがコロイドに吸着されることが必要であり、従つて CNS^- のような被吸着性の大きいイオンは、たとえその水和性は少くともコロイドを水和させる力は大きく、 SO_4^{--}

^{*} 血炭によるイオンの吸着に次の順位が認められている ¹¹⁾



の如きは被吸着性が小さいため大部分遊離の状態で存在するので、コロイドから水を奪い水和よりもむしろ脱水的に作用する。

陽イオンについて陰イオンにおけるほど顕著に順位の認められないのは、電解質の濃度の相対的大きいところ* (0.1M 以上) では蛋白質のような両性電解コロイドでも電解質の吸着は界面化学的性質のもので、陰イオンはコロイドの界面に直接吸着されるが、陽イオンはその外側に静電氣的引力で陰イオンにひきつけられるのでコロイドに対するその影響は陰イオンよりも薄弱なためとされている。

アルカリ金属塩の場合、陰イオンの蛋白を水和せしめる順序と坐りを起す順序とが一致している。即ち蛋白を水和せしめる力の強いイオン程、坐りを強く起し、弱いイオンは坐りを起しえない。魚肉の坐りとは要するに電解質によつて肉蛋白が弾性にとんだゲルを作ることであり、それには前にも述べた様にコロイドが強く水和される事が必要条件の一つであることを考えれば、これは決して偶然の一致ではない。むしろ坐りには魚肉蛋白の電解質、特に陰イオンによる水和が重大な役割を演じている事を示すものといえよう。

尙第3表中のアルカリ金属塩についても、陽イオンよりも陰イオンによる差がはつきりと現われ、坐りを起す、起さないはその陰イオンの HOFMEISTER 順列上の位置—蛋白を水和せしめる力—で一応説明出来る。例えば電解質の溶解に際しての溶液容積の収縮** には



なる HOFMEISTER 順列が現われる。¹³⁾ これから類推すれば磷酸塩が坐りを起さないのは、その HOFMEISTER 順列中の位置が塩化塩と硫酸塩との間にあることから、蛋白を強く水和せしめるとは考えられないという推定と一致するし、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--\text{IV}}$ は SO_4^{--} よりも蛋白を水和せしめる力が弱いので坐りは起さず、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{--\text{III}}$ は沃化塩とロタン塩との中間に位置するため強く蛋白を水和せしめようと推測されるので坐りを起すのも当然と考えられる。即ちイオンが蛋白を水和せしめる力の強弱で坐りに対する影響を予測することもできる。

但し第1、第2磷酸塩が坐りを起さぬのに反し第3磷酸塩は坐りを起す。この場合肉の pH は > 9.6 であり又坐りを起した Na_2CO_3 、 K_2CO_3 の場合、 $\text{pH} > 9.6$ 、坐りの起らない NaHCO_3 、 KHCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の場合には pH が 8.6 附近である事を考えると Na_3PO_4 が坐りを起したのは pH の高いためと想像される。pH の坐りに及ぼす影響は今後更に検討する予定である。

アルカリ土類金属塩、重金属塩は肉蛋白を脱水凝固せしめる。坐りとは別の意味で陽イオンの肉蛋白に及ぼす影響が大きく現われている。これには重金属イオンが蛋白質と結合し易く蛋白の良い沈澱剤である事実に関連があると思われるが、其機作については余り判っていない。又アルカリ土類金属の醋酸塩、Mg、Mn、Co、Fe、Ni の硫酸塩の坐りを起す特異性も陽イオンの影響と思われるがその機作については何もいえない。

摘 要

マアジを用い魚肉蛋白の坐りに対する無機塩類の影響をみた。

電解質を肉中の水分にとけて 0.5M 溶液になる様に加え、混和擂潰した場合、魚肉に対する影響は次の三種類に分けられる。

- A …… 混和後粘稠な肉糊をつくるが放置しても坐りを起さないもの——アルカリ金属塩の弗化物、硫酸塩、磷酸塩、クエン酸塩。
- B …… 粘稠な肉糊をつくり速度に差はあるが坐りを起すもの——アルカリ金属塩の塩化物、臭化物、沃化物、硝酸塩、ロタン塩。

* HOFMEISTER 順列は塩濃度の大きい場合に特に著しいことが知られている。

** これはイオンの水和性に基く現象である。従つて蛋白を水和せしめる能力はこの順位と逆になる。

C …… 肉蛋白を脱水、凝固沈澱せしめるもの——多価及び重金属塩。

アルカリ金属塩は A, B の何れかに属し、陽イオンの影響にははつきりした差が認められないが、陰イオンはその種類によつて坐りに対する影響が異り、陰イオンの坐りを起させる力は定性的觀察ではあるが $\text{Cl}^- < \text{Br}^-$, $\text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$ の順に大きくなり、HOFMEISTER 順列の存在が認められた。逆に陰イオンの HOFMEISTER 順列内の位置がわかれば、その坐りをおこさせる力を推定することもできる。

これにより添加電解質特に陰イオンによつて肉蛋白が強く水和された場合に坐りが起り、坐りには無機塩類による肉蛋白の水和が重大な役割を演じている事を推論した。

文 献

- 1) 平野：日本水産学会誌 8, 29 (1939).
- 2) 清水：日本水産学会誌 12, 165 (1944).
- 3) 例えば 玉虫：“膠質化学” 207 岩波書店 (1948).
- 4) 例えば 水島：物理化学 IV 1027. 共立出版 (1949).
- 5) K. BAILY：“Advances in Protein Chemistry,” vol. 1. 289 (1944).
- 6) 日本機械学会水産専門委員会：“摺潰機の研究” (1950).
- 7) 金丸：“膠質学の展望第 1 集” 21, 学術図書 (1948).
“高分子構造論,” 中巻, 507, 修教社 (1948).
- 8) HEYMANN and DOKING：J. Phys. Chem. 42, 353 (1938).
- 9) KATZ：Biochem. Z. 257, 385 (1933).
- 10) ANDR. VOET：Chem. Rev. 20, 169 (1937).
- 11) 大幸：東京化学会誌 37, 241 (1917).
- 12) 佐々木：科学 17, 48 (1947).

魚肉の坐りについて—Ⅰ.

坐りに対するアルカリ金属鹽の影響

右 田 正 男・岡 田 稔

(東海区水産研究所)

The Setting Phenomenon of Fish Muscle—II

Influence Exerted by Alkaline Salts

Masao MIGHTA Minoru OKADA

Influence of alkaline salts exerted on the setting phenomenon (jellification of proteins due to salt) of fish muscle¹⁾ has been investigated by grinding comminuted meat of horse mackerel with alkaline salts of various concentrations. Ratio of water to protein was prepared as to range from 3:1 (an approximate ratio of the natural sample) to 8:1.

Extent of the setting is determined by not only measuring jelly strength but also organoleptic observation. Because the result determined by jelly strength alone was often found unsatisfactory for the purpose, as shown in the case of presence of easily adsorbable salts where a brittle jelly is produced (see below). In order to give a scale to sensory test, extent of jellification was graded into eight classes (Tab. 1). Jelly strength and the grade of jellification run parallel up to Grade 4 and beyond this inversely.

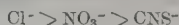
Table 1. Grades of jellification of fish meat.

Grade	Formation	Appearance
0	No change	Lustreless and rosy
1	Sticky paste	Lustrous and rosy
2	Getting rid of adhesiveness	Lustrous and rosy
3	Jelly	Lustrous and rosy
4	Jelly with high elasticity	Lustrous and rosy
5	Jelly with high elasticity	Lustrous and whitish
6	Jelly with brittle structure	Lustreless and whitish
7	Jelly easily crushable	Lustreless and whitish

RESULTS

1. In higher concentrations of salts such as 3.0 M, salting out of muscle proteins occurs.
2. In moderate concentrations (0.2—1.0M), some of salts effect the jelly formation and others do no, according to the nature of their anions. When the setting occurs, existence of lyotropic series is recognized in jelly forming power of anions of the salts (Fig. 5).
3. In lower concentrations (0.05—0.2 M), all salts including sulfate, occasion setting of meat provided that concentration of protein is adequate (Fig 2 and 3).

4. When sulfate is present together with other salts, it works in general to inhibit jelly formation to be caused by the other salts. The inhibiting action grows stronger just as the sulfate concentration increases and varies in extent depending on the nature of co-existing salts. Susceptibility of salts is in the following order, $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CNS}^-$



5. Some of salts of which concentration is too low to make meat set for themselves, can promote, if present together with other salts. For example, 0.1 M Cl^- (Fig. 7D) and 0.1 M NO_3^- (Fig. 8C) promote the jellification due to 0.1 M CNS^- and 0.5 M Cl^- respectively.

6. An anion, which is easily adsorbed when present beyond a certain amount, overshadows the jellifying effect of the co-existent anions less adsorbable, even if the latter are present in a considerable amount. For instance, CNS^- (0.3 M) eliminates the effect of both Cl^- and NO_3^- (Fig. 7D), and NO_3^- (0.3 M) makes Cl^- ineffective for the setting (Fig. 8B).

7. Sulfate in low concentration (0.1 M) acts either promotively or inhibitingly and sometimes with no influence, on the jellifying effect of the co-existing salts, depending upon the concentrations of the latters (Tab. 2).

Table 2 Effect of 0.1 M sulfate on jelly formation due to the co-existing salt.

Co-existent salt	Concentration of co-existent salt			Example
	0.1 M	0.3 M	0.5 M	
CNS^-	+	—	0	Fig. 7-A, B
NO_3^-	—	—	—	Fig. 8-B
Cl^-	+	—	0	Fig. 8-B

+ : promotively, — : inhibitingly, 0 : no influence.

8. No appreciable difference is observed among the influence brought by cations, Li^+ , Na^+ and K^+ .

9. Both I^- and CNS^- in moderate concentrations immediately produce the jelly formation early in the course of grinding. The jelly produced has a brittle structure and in higher concentrations it is easily crushable (Fig. 3, 4). A jelly which has a brittle structure may be considered to be in an exceedingly advanced stage of jellification.

CONSIDERATION

1. It may be conceived from these results the setting of fish muscle is induced by strong hydration of protein by dint of hydrating power of anions which have been surface-chemically adsorbed on protein molecules.

2. In lower concentrations (0.05—0.1 M) the effect of electrochemical adsorption of ions due to electrostatic attraction between electrolyte ions and ionic groups in proteins seems to be partly responsible for the setting in addition to the surface-chemical adsorption referred above.

3. Phenomenon of exclusive exchange of adsorbed ions in adsorption of electrolytes on colloids, (that is, strongly adsorbable ions take the place of less adsorbable ions on the colloid surface by driving them out) may account for the fact that the effect of readily adsorbable

ions overshadows the effect of the co-existing, less adsorbable ions.

4. Complicated behaviour of sulfate ion (Tab. 2) is interpreted as follows: Inhibiting action of SO_4^{--} against the effects of co-existent anions may be explained by competition for water between the adsorbed anions and sulfate ion which has been little adsorbed surface-chemically and remains free in solution. However, when the concentration is low, the amount of free SO_4^{--} is so small that the inhibiting action may practically be negligible. Moreover the effect due to electrochemical adsorption of SO_4^{--} which would be obscured by surface-chemically adsorbed ion if present in higher concentration, may possibly appear. Thus SO_4^{--} can also induce the jellification in low concentrations and promote the effect of co-existing salts when SO_4^{--} and these salts are present together in concentration of 0.1 M. If the concentration of the co-existing salt increases, surface-chemically adsorbed SO_4^{--} is driven off by the co-existent, more adsorbable anion. This results in increase of free SO_4^{--} and consequently sulfates act inhibitingly. But in higher concentrations of the co-existing salt, this inhibiting effect will be again eliminated, since the influence of easily adsorbable anion predominant.

5. Formation of brittle jelly by I^- or CNS^- , which may be considered to be related to problems concerning to stability of jelly structure, will be dealt with in future works.

前報¹⁾に於いて魚肉の坐りに及ぼす無機塩の影響を検討して坐りは共存する塩類の影響によつて起る事、特にアルカリ金属塩については陰イオンの種類によつて坐りを起す強さが異り、HOFMEISTER 順列(以下H-順列と記す)の存在する事を認め、肉蛋白が共存イオンの影響によつて強く水和せしめられた場合に坐りが起り、更にイオンの水和性・被吸着性が肉蛋白の水和、ひいては坐りの機作に密接な関係をもっていると考えた。イオンの水和性・被吸着性が坐りに重大な影響を及ぼすとすれば、電解質の種類のみならず同一電解質でもその濃度によつて及ぼす影響に差異が現われる事も予想される。前報では肉中の水分に電解質が完全に溶解したと考えた時 0.5 M の濃度になる様に電解質を添加し、かゝる特定濃度に於いての電解質の種類による影響をみたが、本報では坐りと密接な関係のあるアルカリ金属塩を用いて電解質の種類及び濃度によつて如何なる影響が現われるかを検し、其の結果から電解質が坐りに及ぼす影響の機作について考察を試みた。

実 験 の 部

実験材料には前報と同様マアジの精肉を用いた。塩類の坐りを起させる力の強さは坐りの有無・速度・生成物の性状の官能的観察と、ゼリー強度の測定結果とを綜合して定めた。ゼリー強度は松本氏²⁾の Jellometer で氏の所謂“破れの強度”を測つて求めた。しかしこのゼリー強度の値には肉糊の硬さ、弾性等総合的な性質が関係していると考えられその力学的意義が明らかでないばかりでなく、ある特定時間におけるこの値の大小は必ずしも塩類の坐りを起させる力の強弱を如実に示すものではない。坐りを起させる力の強さは主として官能的検査によつて判断すべきであつて、ゼリー強度の測定はその補助手段として役立つと思われる場合を屢々経験した。

〔実験1〕 蛋白濃度の影響

一般にマアジ肉の水分は 75% 前後であり、乾物を一応蛋白と見做せば 水分/蛋白 = $3/1$ となる。以下の実験ではマアジ肉の水分の測定はその都度行わず、75% であると仮定した。

細坐した肉に水を加えて水分/蛋白の比を種々に変え、これに電解質を加えて蛋白濃度と坐りの関係を検した。添加塩濃度は塩が肉中の水分に完全に溶けると仮定した場合生ずべき塩溶液のモル濃度で示す。

水分/蛋白の比を 3/1~8/1 に変えた肉に K_2SO_4 , KI , KCl を塩濃度が 0.15 M, 0.5 M になる如く加えて播漬し, 20°C に18 時間放置してその影響を見た。(第1図参照)

1. 塩濃度 0.15M の場合 KI は 8/1 になつても水を保持し坐りを起す。 KCl は 3/1 では坐りを起し, 4/1 では粘稠な肉糊を造るが坐りを起さず, 5/1 になると水を遊離し粘稠な肉糊をも作らない。 K_2SO_4 は 3/1 では坐りを起すが, 5/1 では粘稠な肉糊となる丈で坐りは起さない。

2. 塩濃度 0.5 M の場合 KI , KCl は 3/1~8/1 の間で坐りを起すが, 水分/蛋白の比が大きくなるとゼリー強度は低下する。又 K_2SO_4 は 3/1, 5/1 では粘稠な肉糊を作るが坐りは起さない。

以上により電解質の種類は勿論同一電解質でも蛋白濃度, 電解質濃度が変れば, 坐りに及ぼす影響が異なる事が判る。

〔実験2〕 水分/蛋白 = 3/1 の場合

水分/蛋白=3/1, 即ち魚肉に特に水を加える事なく, K_2SO_4 , KCl , KNO_3 , KI , $KCNs$ を種々の濃度に

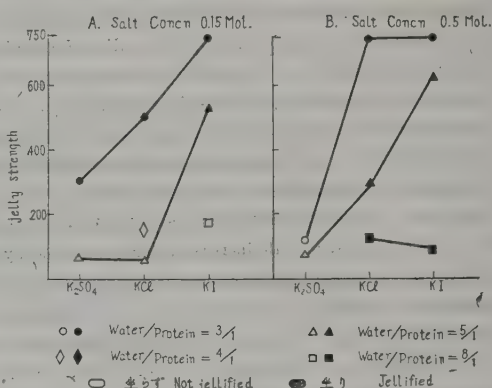


Fig. 1 Influence of protein concentration
蛋白濃度の影響

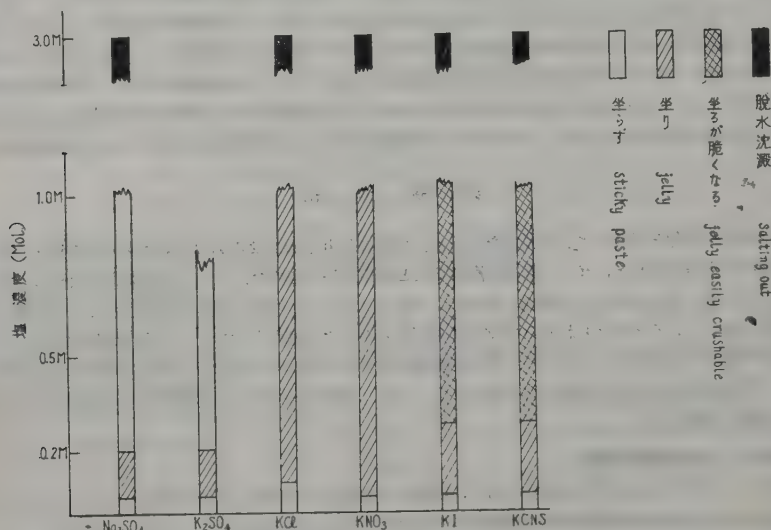


Fig. 2 Influence of salt concentration, water/protein=3/1
塩濃度の影響 水分/蛋白=3/1

なる様に加え搗潰し、30°C に2時間、後 5°C に18時間放置してその影響を見た。(実験結果第2,3図参照)

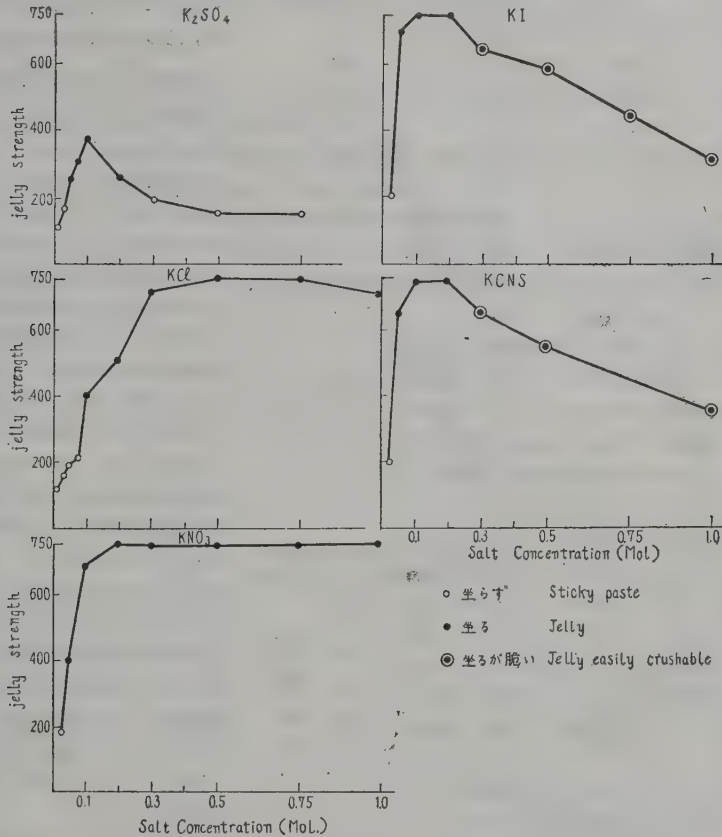


Fig. 3 Influence of salt concentration. water/protein=3/1
塩濃度の影響 水分/蛋白=3/1

1. SO_4^{--} : 0.05~0.2 M の範囲では坐りを起させるが、それ以上の濃度では粘稠な肉糊を作るが坐りは起さない。

2. NO_3^- , I^- , CNS^- は 0.05 M から, Cl^- は 0.1 M から 1.0 M の間で坐りを起させる。

3. 3.0 M という高濃度では K_2SO_4 を除く凡ての塩で蛋白は凝固しその際多量の水を遊離し所謂塩析が起る。 K_2SO_4 でこの現象が認められないのは、その溶解度が約 0.8 M であるため 3.0 M という高濃度に達しえない為と考えられる。事実 Na_2SO_4 3.0 M では塩析が起るから、 K_2SO_4 で塩析の起らないのは SO_4^{--} の特異性の為ではない。

4. 一般に SO_4^{--} を除けば電解質の濃度が高い程坐りは強く起る。 I^- , CNS^- では 0.3 M 以上では坐つた肉は脆くゼリー強度は小さいが、此等の場合には塩を加えて搗潰すると極めて早く坐りが起き、又 0.05~0.1 M の様な低濃度の I^- , CNS^- を加えた場合に坐つた肉のゼリー強度が高い事から、0.3 M 以上の I^- , CNS^- の場合には肉のゼリー強度は小さいが高い段階の坐りであると判断した。

5. 0.2~1.0M という中間濃度では官能検査,ゼリー強度測定とを併せ考えると同一濃度では坐りを起させる力に $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{CNS}^-$ の順,即ち H 順列が現われている。

〔実験3〕 水分/蛋白=5/1の場合

細挫した肉に水を加えて 水分/蛋白=5/1 とし,これに Li^+ , Na^+ , K^+ を陽イオンとする SO_4^{--} , Cl^- , NO_3^- , I^- , CNS^- 塩を種々の濃度に加えて攪潰し, 20°C に20時間放置し,坐りに及ぼす陽イオン,陰イオンの影響を見た。この条件下に於いて各イオンの示す複雑な結果を図上に明示し互いに比較するためには,ゼリー強度ではなく官能検査の結果をも同時に図上に表わしうれば便利である。そこで第1表の如き官能検査の規準を設け,坐りの程度を0~7級に分類した。番号の高いもの程坐りは強く起きたものとする。実験からも判る様に例えば CNS^- 0.1~0.2M を加えると 0.3~0.5M の NO_3^- , Cl^- を加えたと同じ位高いゼリー強度をもつ弾力の強い光沢のあるゼリーが出来るが, 0.3~0.5M の CNS^- を加えると弾力が弱くもろいゼリーとなりそのゼリー強度は小さい。

又 Cl^- , NO_3^- では塩濃度がますますにつれて坐つた肉は弾力をましてゆきゼリー強度も高くなるので,坐りが起る範囲では塩濃度がますますにつれて坐りは強く起ると考えられる。以上の事から CNS^- の 0.3~0.5M で出来る脆いゼリーは高い段階の坐りに相当するものと判断される。坐つた肉の弾性,外観,組織等から判断して同じゼリー強度を示しても,弾力があり光沢のある肉色を示すゼリーは3とし, 0.3~0.5M CNS^- で出

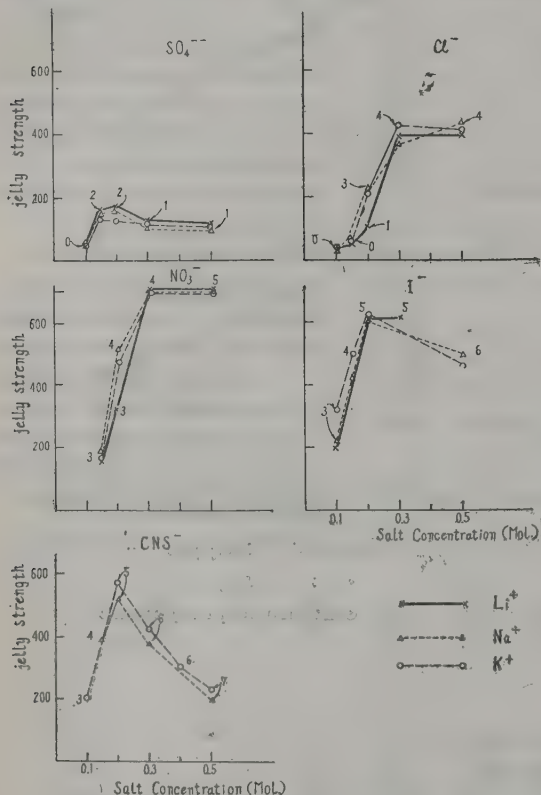


Fig. 4 Influence of salt concentration. water/protein=5/1
塩濃度の影響 水分/蛋白=5/1

第1表 坐りの程度

等級	外観
0	糊性を生ぜず水を遊離
1	粘潤な肉糊, つやのある肉色
2	粘潤性のこもる坐りかけ, つやのある肉色
3	坐り, つやのある肉色
4	坐り, 弾力が強い, つやのある肉色
5	坐り, 弾力が強い, つやのある白色
6	坐り, やゝ脆い, つやのない白色
7	坐り, 脆い, つやのない白色

来る様な脆い, 光沢のない白色のゼリーは坐りが強く起きているとして7と判断する。それ故坐りの等級と

して定めた数字はゼリー強度の大小とは必ずしも平行せず、1~4 ではゼリー強度と平行するが、6, 7 では逆にゼリー強度は小さくなる。以下図中の数字はこの坐りの程度を表わしたものである。

実験結果 (第4図参照)

1. 実験に用いた大部分の塩は 0.1 M という低濃度では肉は水を保持しきれず遊離する。 I^- , CNS^- の存在する場合には水を保持し坐りを起す場合もある。
2. SO_4^{--} では水分/蛋白=3/1 の場合には坐りの起きた 0.15~0.2 M でも坐りが起らず、一般に 0.15~0.5 M の濃度では粘稠な肉糊を作るが坐りは起きない。
3. Cl^- , NO_3^- , I^- , CNS^- は播漬時に粘稠の肉糊を作る濃度範囲、即ち Cl^- では 0.2~0.3 M 以上、他の塩では 0.15 M 以上では放置すると粘稠な肉糊は坐る。而して実験した 0.15~0.5 M の濃度範囲では濃度が高い程坐りは強く起る。但し I^- , CNS^- では実験 2 の場合と同様、濃度が高くなると坐つた肉は脆くゼリー強度は却つて小さい。

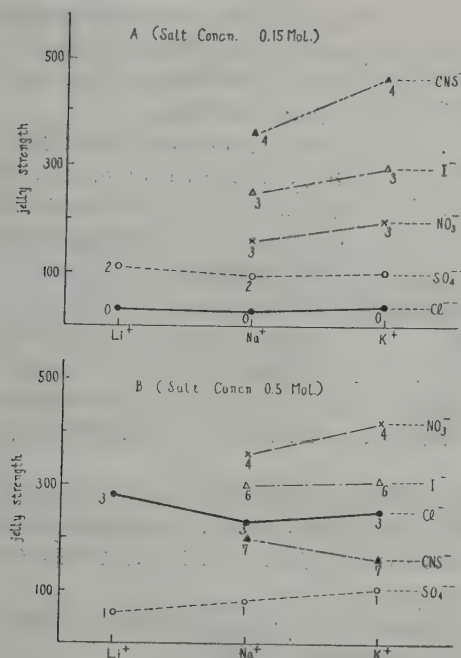


Fig. 5 Influence exerted by alkaline salts under the same conditions.

同一条件下に於けるアルカリ金属塩の影響 (水分蛋白=5/1)

4. 同一塩濃度 0.15 M 及び 0.5 M に於ける各塩の影響を見ると、0.15 M (第5図A) では水を保持しきれない Cl^- を除けばゼリー強度から明かに H- 順列の存在が判る。又 0.5 M (第5図B) の場合はゼリー強度の大小で比較したのでは、全く何の順位も認められない様であるが、前にも述べた様に高度の坐りではゼリー強度が低下する事を考慮に入れ、官能的観察と併せ判断すると完全に H- 順列の存在する事が判る。結局凡ての濃度で共通陽イオンを有する塩類の陰イオンの坐りを起させる力には、陽イオンこの種類に拘らず H- 順列の存在する事がはつきりと認められる。但し水を保持し切れない様な低濃度 (例えば 0.2M 以下の Cl^-) の場合は例外である。

5. 共通陰イオンを有する Li^+ , Na^+ , K^+ 塩では、陰イオンの種類に拘らず坐りに及ぼす影響に差は認められない。即ち陽イオンの坐りを起させる力には陰イオン程はつきりした差はない。

【実験 4】2 種の塩が共存する場合の影響

坐りを起こさせる力の夫々異つている K_2SO_4 , KCl , KNO_3 , $KCNS$ が 2 種類宛共存する場合、塩の組合せ及び各塩の濃度が坐りに如何なる影響を及ぼすかをみた。

マージ細挫肉に水を加えて水分/蛋白=5/1 とし、電解質を加え播漬、10~15°C に 20 時間放置し坐りを起す限界濃度及び坐りの程度を調べた。

A. 坐りを起させる限界濃度

水分/蛋白=5/1, 10~15°C に放置の場合、単独に存在する各塩が坐りを起し始める塩濃度は CNS^- : 0.1~0.15 M, NO_3^- : 0.15~0.2 M, Cl^- : 0.2~0.3 M, SO_4^{--} は濃度が高くなつても坐りは起きない。しかし

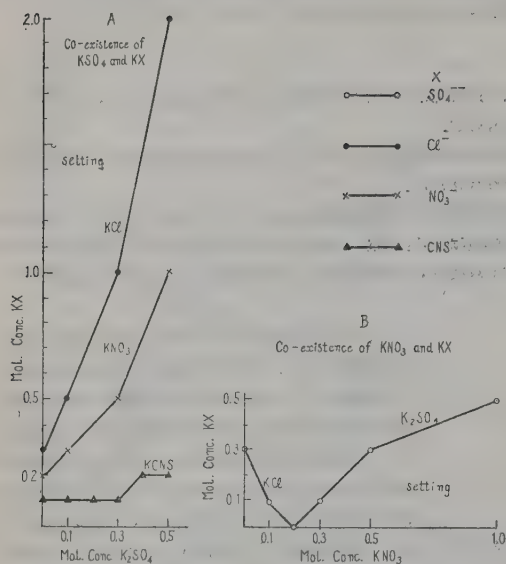


Fig. 6 Limiting concentration for jelly formation when two salts present together. (water/protein=5/1)

2種類の塩が共存する際坐りの起る限界濃度
(水分/蛋白=5/1)

存在する場合と違つたいろいろの結果を生ずる。その代表的なものを第7, 8図に示す。これより次の事が判る。

1. SO_4^{2-} は一般に共存する他の塩による坐りを阻害する。この阻害作用は SO_4^{2-} の量が多い程大きく、又 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CNS}^-$ の順に阻害を受け易い。

2. 単独では坐りを起こさせる力のない濃度の塩でも、他の塩と共存すると相手の塩による坐りを促進する。例えば 0.1M の Cl^- 及び 0.1M の CNS^- による坐りの程度は、夫々 0 及び 3 であるが両者が共存すれば 4 となる (第7図D)。又 0.1M の NO_3^- 及び 0.5M の Cl^- の共存についても全く同じ関係がみられる (第8図C)。

3. CNS^- が 0.3M 以上共存すると Cl^- , NO_3^- が多量に存在していてもその影響は現れない (第7図D, 第8図C)。又 NO_3^- が 0.3M 以上存在すると Cl^- の影響は消える (第8図B)。

第2表 0.1M 硫酸カリが共存塩による
坐りに及ぼす影響

共存塩	共存塩濃度 0.1M	0.3M	0.5M	実 例
CNS^-	+	-	0	第7図 A, B
NO_3^-	+	-	0	第8図 B
Cl^-	+	-	0	第8図 B

2種類の塩が共存すると坐りのはじまる濃度は個々の塩が単独に存在する場合と違つて来る (第6図)。

SO_4^{2-} が共存する場合には、 SO_4^{2-} の濃度が大になるに従つて共存塩の坐りを起し始める濃度は高い方に移ることから SO_4^{2-} は共存塩による坐りを阻害する様に作用すると判断される。阻害の程度は Cl^- , NO_3^- の場合は SO_4^{2-} の濃度が増すと累進的に大きくなり、 CNS^- の場合は SO_4^{2-} の濃度が 0.3M 以上になつて始めて、しかも僅かに見られるのみである。 SO_4^{2-} の阻害作用に対する各塩の抵抗力は、 $\text{CNS}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ の順であつて各イオンの坐りを起させる力の大小と一致する (第6図A)。

KNO_3 と KCl の坐りを起させる濃度は夫々 0.2M 及び 0.3M であるが、両者が 0.1M 宛共存すると坐りが起き、2塩の共存によつて坐りが促進されたと考えられる (第6図B)。

B. 坐りの強さ

2種類の塩が共存するとその組合せ及び各塩の濃度によつて、各塩が単独に存在する場合と違つたいろいろの結果を生ずる。その代表的なものを第7, 8図に示す。これより次の事が判る。

1. SO_4^{2-} は一般に共存する他の塩による坐りを阻害する。この阻害作用は SO_4^{2-} の量が多い程大きく、又 $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CNS}^-$ の順に阻害を受け易い。

2. 単独では坐りを起こさせる力のない濃度の塩でも、他の塩と共存すると相手の塩による坐りを促進する。例えば 0.1M の Cl^- 及び 0.1M の CNS^- による坐りの程度は、夫々 0 及び 3 であるが両者が共存すれば 4 となる (第7図D)。又 0.1M の NO_3^- 及び 0.5M の Cl^- の共存についても全く同じ関係がみられる (第8図C)。

3. CNS^- が 0.3M 以上共存すると Cl^- , NO_3^- が多量に存在していてもその影響は現れない (第7図D, 第8図C)。又 NO_3^- が 0.3M 以上存在すると Cl^- の影響は消える (第8図B)。

4. SO_4^{2-} の低濃度 (0.1M) に於ける効果は共存する相手の塩の濃度によつて、或は促進的(+)に、或は阻害的(-)に働くこともあり、又全く影響のない場合(0)もある (第2表)。

考 察

坐りに対するアルカリ金属塩の影響を概括すると

1. 高濃度 (3.0M) では各塩とも脱水凝固を起

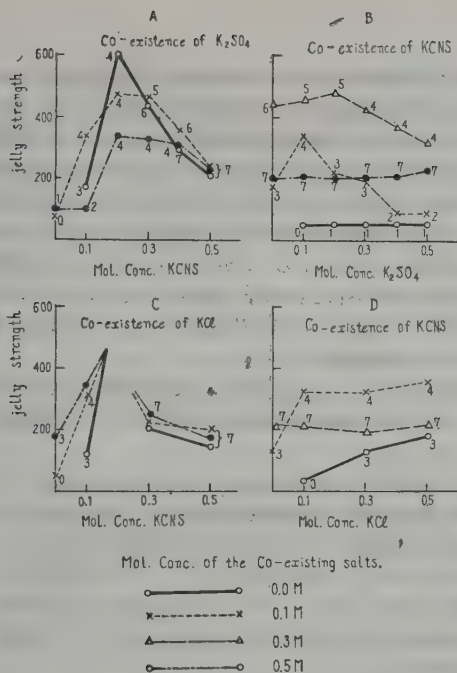


Fig. 7 Influence of co-existence CNS^{--}_4 & SO^{--}_4 and CNS^{--}_4 & Cl^- (water/protein=5/1) CNS^{--}_4 — SO^{--}_4 及び CNS^{--}_4 — Cl^- 共存の影響(水分/蛋白=5/1)

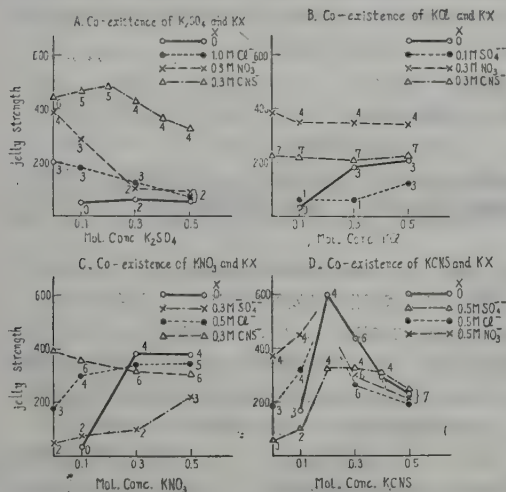


Fig. 8 Influence of co-existence of two salts. 2種類の塩の共存の影響

す。

2. 低濃度 (0.05~0.2 M) では蛋白濃度が適当ならば各塩とも坐りを起させる。

3. 中間濃度 (0.2~1.0 M) では陰イオンの種類によつて坐りを起させる場合と然らざる場合とがあり、坐りを起させる場合には陰イオンの作用に H- 順列が現われる。

この事は大体次の様に説明出来る。

1. 高濃度に於ける電解質の影響

3 M という相当高濃度の電解質が存在する場合に脱水凝固が起るのは普通の蛋白の塩析と同じ機構、即ち蛋白粒子の安定度に与る電荷と水和水とが高濃度の塩が存在する事によつて消失する為と考えられる。

2. 中間濃度 (0.2~1.0 M) における電解質の影響

コロイドの示す諸性質の中、H- 順列に従うような現象は、前報に述べたように現在ではコロイドに対する電解質イオンの吸着を以て一応説明されている。³⁾⁴⁾ 而してイオンの吸着については MICHAELIS 一門の寒天ゼリーの膨潤に及ぼす電解質の影響についての研究⁵⁾ によつて 10^{-3} N 程度の稀薄溶液では寒天粒子* と反対の電荷をもつ陽イオンのみの原子価効果が顕著で、1価>2価>3価の順に膨潤が減少し、同一原子価のイオンはその種類に関せずすべて同一の作用を示すが、濃度が 10^{-1} N 以上になると、陽イオンの原子価の影響は消えて、H- 順列に従うイオンの特异性が現われ特にそれが陰イオンについて著しいという事が知られている。この事実からイオンの吸着機作には電気化学的なものと界面化学的なものと2つの型があり、ごく低濃度では主として電気化学的の吸着による影響がおり、 10^{-1} N 以上になると界面化学的の吸着による影響が強くなる考えられている。ただしこの2つの機作の移り変りは濃度と共に漸進的であつ

* 寒天は負コロイドである。

て中間濃度 $10^{-2} \sim 10^{-1} N$ では両者が重複しておることが膜電圧についての実験結果⁶⁾ から示されている。

蛋白についても同様なことが予想される。但し蛋白は陰性荷電基をもつた寒天の場合と異り、 $-NH_3^+$ 及び $-COO^-$ という陰陽両種の荷電基をもつた両性コロイドであるから、電気化学的吸着が行われるような低濃度におけるイオンの吸着が少し異なる。即ち寒天では電気化学的吸着に与るものは陽イオンだけであつたが、蛋白の場合は陰陽両イオンとも与るわけである。この蛋白の荷電基によるイオンの吸着は $0.1 N$ 以上の濃度においても起りうると考えられるのであるが、実際には寒天の膨潤の場合と同じく蛋白に於てもゼラチンの膨潤或は卵アルブミンの凝析等 Hofmeister 的現象が数多く知られていることからわかるように、ごく低濃度以外ではやはり界面化学的吸着が現象を支配するものと考えられる。事実、上記坐りの実験に於ても、 $0.2 \sim 1.0 M$ という中間濃度では坐りを起す力に H^+ 順列に従う陰イオンの特異性が認められ、この程度の濃度では主として界面化学的吸着が結果を支配していることがわかる。

2種の塩の共存する場合についての実験結果の中には、坐りとイオンの吸着との関係に興味ある示唆を与えものがある。例えば被吸着性の大きい CNS^- や NO_3^- がある量以上存在すると共存する Cl^- の効果は全然現われない (第7図D, 8図B, C)。

この事実はコロイドによるイオンの選択吸着によつて説明することが出来る。即ち van Bemmelen⁷⁾ 以来知られている様に、コロイドによるイオンの吸着は選択性が強く交換排除の現象があり、被吸着性の大きいイオンは被吸着性の小さいイオンが既にコロイド粒子に吸着されていてもこれを押しのけて吸着される。今多量の Cl^- が少量の NO_3^- 又は CNS^- と共存している場合、多量に存在する Cl^- がたとえ蛋白粒子の表面の吸着の座席をまず占めてしまつても、被吸着性の大きな NO_3^- , CNS^- はこれを押しのけて蛋白粒子に吸着され効果的に蛋白を水和させる。従つてある程度以上 NO_3^- や CNS^- が存在すれば Cl^- の影響は消えて NO_3^- 又は CNS^- の影響のみが現われるわけである。

又 SO_4^{--} が共存塩の坐りを阻害するのは被吸着性が弱く自分の周りに水分子をひきつける力の強い SO_4^{--} と被吸着性は SO_4^{--} より強いが水和性の弱い共存塩との間に水分子の奪い合いが起るためと説明される。

この様な事はいずれも中間濃度に於いては静電気作用より寧ろ界面化学的作用により蛋白が電解質特に陰イオンを吸着し、吸着イオンがその水和性によつて水分子をひきつけ蛋白の水和を増進し肉蛋白の坐りを起させるという我々の考えを支持するものである。

3. 低濃度 ($0.05 \sim 0.2 M$) に於ける電解質の影響

低濃度において SO_4^{--} が坐りを促進するように仿く事実例えば、

- i) 水分/蛋白 = 3/1, $0.05 \sim 0.2 M$ では SO_4^{--} も坐りを起す (実験2)。
- ii) $0.1 M \sim 0.1 M$ で2種類の塩が共存する場合には SO_4^{--} も亦共存塩による坐りを促進する (実験4)。
- iii) 水分/蛋白 = 5/1, $0.15 M$ で SO_4^{--} は粘稠な肉糊を作るが、界面化学的吸着は SO_4^{--} よりも大きい Cl^- は水を保持しきれない (実験3)

というようなことは電解質濃度がこの程度に低い場合には、電気化学的吸着の影響が主なのではないかと考えられそうである。然し特に電気化学的吸着を考えなくも界面化学的吸着の仮定の下でも説明できないこともない。即ち SO_4^{--} も決して界面化学的に吸着されないのではなく、たゞその量が他のイオンに比べて少いのである。 SO_4^{--} が坐りを促進させるか阻害するかは、 SO_4^{--} の阻害作用についての上述の説明に明かなように、吸着された SO_4^{--} の量と吸着されないで自由の状態にある量の割合によると考えられる。而して低濃度に於いてはこの割合が前者に有利であることは吸着現象に於いて一般に知られている所である。

然し水分/蛋白 = 5/1, $0.15 M$ において SO_4^{--} が Cl^- よりも促進的にはたっている事実を界面化学的吸着の仮定の下に説明するには、 SO_4^{--} の水和性の大きいことが被吸着性の少いことを補つてあまりあるという仮定を更に設ける必要があるが、この量的関係については現在何の証拠もない。一方電気化学的吸着の仮定の下では Schultze-Hardy の法則により2価の SO_4^{--} は他の1価のイオンより強く吸着され、その上水

和性も大きいのであるから静電氣的吸着の効果に関する限り、蛋白の水和、ひいては坐りを促進する力は1個のイオンより強い筈である。従つて Cl^- よりも SO_4^{--} が低濃度で坐りを促す方向に働くことは当然であろう。且この程度の濃度で電気化学的吸着の効果の現われうところは、前記 MICHAELIS 一門の膜電位についての研究から予期しうところである。然し低濃度における結果をすべてイオン電氣的吸着に帰することはできない。例えば

i) 蛋白濃度も塩濃度も低く SO_4^{--} では坐りのおきない様な条件下でも被吸着性の強い I^- , CNS^- は坐りを起すこともある(実験3)。

ii) 0.1M-0.1Mの濃度に SO_4^{--} と CNS^- , 或は Cl^- と CNS^- とが夫々共存する場合坐りをおこす力に相異が認められない (Fig. 7-A & C)。

iii) 0.1M SO_4^{--} が共存する相手の塩濃度によつて或は促進的に又阻害的に働きうる(第2表)。

というような事實は、上記の低濃度においても界面化学的吸着もおこり、しかもこれが主導的影響を及ぼすことのあることを認めなければならない。

0.1M SO_4^{--} が共存塩の濃度によつて作用を異にする(第2表)のは、界面化学的吸着における吸着イオンの交換排除の現象によつて次のように認明できる。即ち共存塩の濃度がやゝ大きく(0.3M)なると SO_4^{--} の被吸着量が減少し遊離量が増加するため阻害効果が現われてくる。しかし共存塩の濃度が充分大きく(0.5M)なると、少量(0.1M)の SO_4^{--} の妨害作用は問題でなくなるため SO_4^{--} の存在は何の影響も与えぬことになる。

4. 陽イオンの影響

蛋白と陽イオンとの結びつきは主に静電氣的性質のものであつて、これには陽イオンが COO^- のような蛋白の負電荷をもつた基に結びつくと考えられる直接の場合と、界面化学的に蛋白に吸着された陰イオンに引きつけられると考えられる間接的なものとがある。いずれにしろ静電氣的なものであるから、同一電荷を有する陽イオンの被吸着性にはイオンの特殊性も H^+ 順列も陰イオンほどはつきり現われることはない。又陽イオンが蛋白を水和させる効果は塩の濃度によつて異なり、界面化学的吸着の起りえないような低濃度では無視することはできない。しかしその場合は低濃度のことであり、又試料蛋白は等電点に近い状態にあるので、陽イオンの吸着される実際の量は少い。従つてその効果は一次的のものであつても量的には少いものである。界面化学的吸着の起りうるような濃度になると、陽イオンの効果は界面化学的に吸着された陰イオンの及ぼす影響に全く覆われてしまふ。従つて坐りに及ぼす陽イオンの影響に特異性の認められないこともその効果の殆ど目立たぬことも説明できる。

要するに電解質溶液の濃度によつてその機作に電気化学的作用も含まれることもあるが、主として界面化学的作用によつて蛋白に電解質が吸着され、その吸着された電解質の水和力によつて蛋白が強く水和された

場合に坐りが起ると考えられる。

5. 脆い坐り

電解質の濃度が高くなると I^- , CNS^- では坐りは強く起されるが、坐つた肉は脆くゼリー強度が低い。坐りの時間的経過についての2, 3の実験結果から脆いゼリーは弾力の強いゼリー強度の高いゼリーから変化したものではなく、始めからその様なものとして生じたものの様に思われる(第9図参照)。坐りを肉蛋白のゲル化とすれば

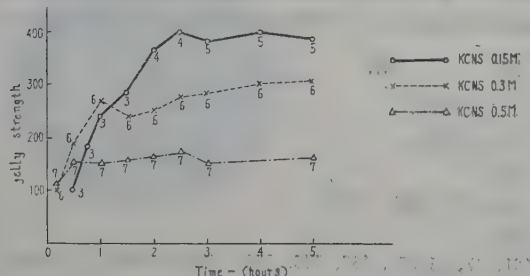


Fig. 9 Changes of the grades of jellification with time. (at 30°C) water/protein=5/1
坐りの時間的变化 (30°C) 水分/蛋白=5/1

坐るためにはゲル生成についての諸説が示す様に2つの因子が必要である。1つは蛋白が強く水和する事であり、他の1つは網状組織の如きある種のゲルの骨格構造が形成される事である。蛋白の水和の必要な事は上述の通りである。一方ゲルの骨格構造が形成されるためには蛋白のポリペプチッド鎖の間に何らかの結合が行われる事が必要である。蛋白を水和させる力の強い、 I^- , CNS^- がある程度存在すると、このポリペプチッド鎖間の結合が邪魔されような影響を生ずるため、機械的に強い骨格構造が出来ず脆いゼリーになるのではないかと考えられるが、この点については今後改めて実験し検討してみたいと思う。

尙今回の実験では pH の影響は殆んど考えていない。実験中の pH は 6.0 附近で pH による大きな影響は殆んどないと考えられるが pH の坐りに及ぼす影響は改めて検討する予定である。

摘 要

1. マアジ肉に種々のアルカリ金属塩を濃度をかえて混和播漬して坐りに及ぼす電解質の種類及び濃度による影響を官能検査及びゼリー強度測定によつてしらべた。

2. 高濃度(3.0M)の電解質が存在すれば肉蛋白の塩析が起る。

3. 中間濃度(0.2~1.0M)では陰イオンの性質により、あるものは坐りを起させるが SO_4^{--} の様な塩は坐りを起させない。坐りを起させる場合には同一濃度で比較すると陰イオンの坐りを起させる力は $Cl^- < NO_3^- < I^- < CNS^-$ の順に強くなり H- 順列が認められるが、陽イオンの種類による影響にははつきりした差が認められない。尙坐りの起る場合には塩濃度が高い程強く起る。

4. 低濃度(0.05~0.2M)では蛋白濃度が適当ならば硫酸塩も亦肉の坐りを起させる。

5. SO_4^{--} が他の塩と共存すれば一般に共通塩による坐りを阻害する。阻害作用は SO_4^{--} の濃度の高い程大であり、又共存塩の性質により異なる。阻害の受け易さは $Cl^- > NO_3^- > CNS^-$ の順である。

6. 坐りを起させる2種類の塩が適当な濃度に共存すれば互いに坐りを促進し合うが、坐りを起させる力の強い塩がある程度共存すれば、坐りを起させる力の弱い塩は多量に存在しても、その坐りに対する影響は前者により打消されてしまう。

7. 以上より魚肉の坐りは蛋白分子によつて吸着されたイオンの水和力によつて肉蛋白が強く水和された場合に起るといふ前報の推察を深め得た。

8. 坐りに及ぼす電解質の効果は実験に用いた中間濃度(0.2~1.0M)では主に界面化学的に吸着された陰イオンによつて行われ、低濃度では(0.05~0.2M)では界面化学的に吸着されたイオンによる効果と重複して電気化学的に吸着されたイオンによる効果も現われる事を推論した。

9. 坐りを起す力の強い I^- , CNS^- は中間濃度では速やかに坐りを起させるが、坐つた肉は脆くゼリー強度が小さい。これは何らかの作用により丈夫なゼリーの骨格構造が作り得なくなつた為と考へられる。肉蛋白が坐るためには蛋白が充分に水和される事の外何らかのゼリーの骨格構造の形式が必要な事を推論した。

文 献

- 1) 右田, 岡田: 日本水産学会誌 18, 117, (1952).
- 2) 松本, 新井: 日本水産学会誌 17, 377, (1952).
- 3) KATZ: Biochem. Z. 257, 385 (1933).
- 4) HEYMAN & DOOKING: J. Phys. Chem. 42, 353, (1938).
- 5) DOKAN: Kolloid Z. 34, 155 (1924).
- 6) MICHAELIS et al: Biochem. Z. 161, 47, (1925), 162, 145, 258, (1925), 164, 23, (1925).
- 7) VAN BEMMELLEN: "Die Adsorption", Dresden (1910).

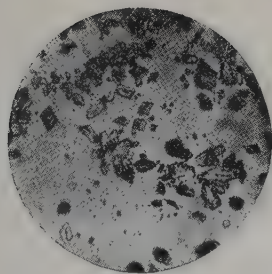


Plate 1

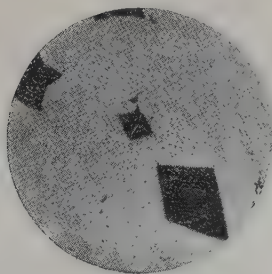


Plate 2

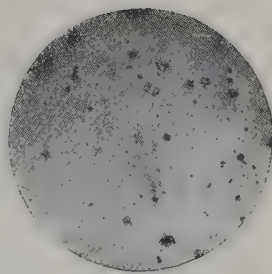


Plate 3

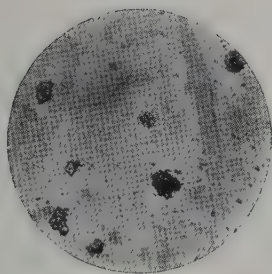


Plate 4

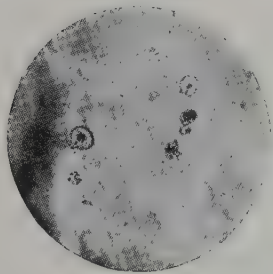


Plate 5

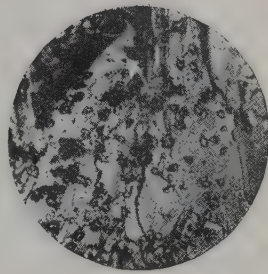


Plate 6

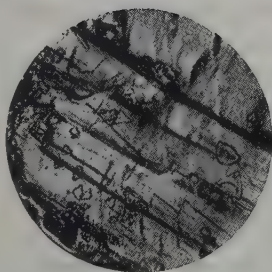


Plate 7

- Plate 1 Butyric acid from cured ventral meat
as copper butylate (Sample 1) $\times 136$
- Plate 2 Propionic acid from cured ventral meat
as barium propionate (Sample 7) $\times 78$
- Plate 3 Formic acid from cured ventral meat
as cerium formate (Sample 12) $\times 80$
- Plate 4 Formic acid from cured ventral meat
as cerium formate (Sample 12) $\times 136$
- Plate 5 Formic acid from cured ventral meat
as cerium formate (Sample 7) $\times 136$
- Plate 6 Acetic acid from cured ventral meat as
sodium uranylacetate (Sample 12) $\times 80$
- Plate 7 Acetic acid from cured ventral meat as
sodium uranylacetate (Sample 12) $\times 120$

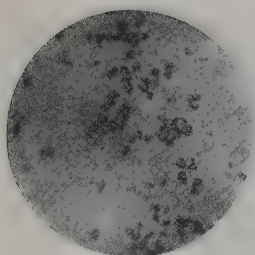


Plate 8

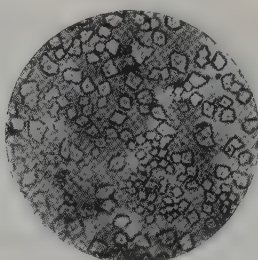


Plate 9

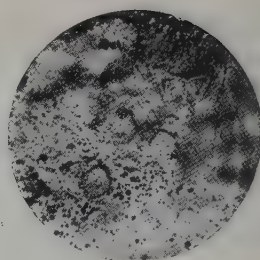


Plate 10

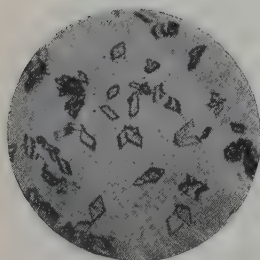


Plate 11

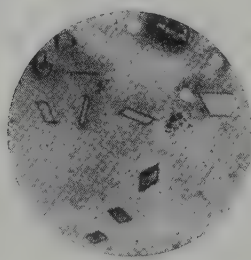


Plate 12

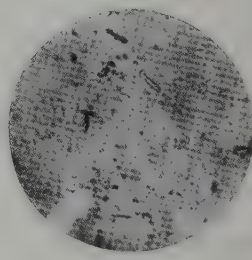


Plate 13

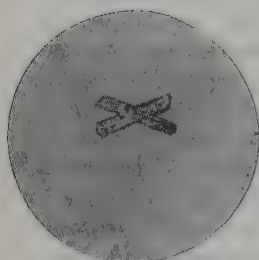


Plate 14

Plate 8 Acetic acid from cured ventral meat as sodium uranylacetate (Sample 12) $\times 160$

Plate 9 Propionic acid from cured ventral meat as barium propionate (Sample 12) $\times 78$

Plate 10 Propionic acid from cured ventral meat as barium propionate (Sample 12) $\times 136$

Plate 11 Butyric acid from cured ventral meat as copper butyrate (Sample 12) $\times 80$

Plate 12 Butyric acid from cured ventral meat as copper butyrate (Sample 12) $\times 136$

Plate 13 Iso-valeric acid from frozen lean whale meat as copper iso-valerate $\times 136$

Plate 14 Iso-valeric acid from frozen lean whale meat as copper iso-valerate $\times 105$

鹽藏鯨肉の変質判定に就て*

Evaluation of Spoilage for Cured Whale Meat

天野 慶之・富谷 章子

Keishi AMAMO and Fumiko TOMIYA

(東海区水産研究所)

Volatile acid and indol were determined as to the judgment of quality for the cured whale meat from Antarctic waters. The analytical results are well agreed with organoleptic examination and the correlation between volatile acid and volatile basic nitrogen is also significantly confirmed (Correlation coefficient was 0.85). This fact will be reasonably explained that the amount of volatile acid corresponds to that of ammonia nitrogen as the result of deamination of amino acids.

It was disclosed by Behrens method that in the post-spoilage of the cured meat, lower volatile acid such as formic possesses major part among total acids, while higher acid like iso-valeric is encountered in the cured meat of fancy grade. Thus, in addition to quantitative determination, it will be necessary to detect each volatile acid, especially formic acid, as effective method for the inspection of cured whale meat.

Indol test can be also recommended as serviceable way for evaluating spoilage of the cured meat.

南水洋産塩藏鯨肉に就ては既に第3次(1940~49年)出漁の製品に対して行われた第1回^{1,2)} 調査、梅林の研究がある。同氏らは主として塩藏中に発生するアムモニアの生成原因と塩藏方法、用塩量との関係を追求して、塩藏後1~2週間後に塩汁を除去することが塩藏母船内の処理として最適であろうことその他を述べた。

第4次(1949~50年)の製品の化学検査の際、塩藏鯨肉の変質の指標となるような分析項目に就て水産庁の依頼に基づき、著者は塩分、水分、揮発性塩基性窒素の外、塩基性窒素、トリメチルアミン、PH等の測定を行つたが、得られた値はその相互間に充分信頼するに足る相関を示さなかつた許りでなく、検査員の官能的判定結果とも一致しなかつた。その分析成績の一例を示すと第1,2表の如くである。

Table 1 Analysis of Cured Ventral meat of Whale taken from Curing Tank of Ship A

Tank number	quality grade scored by inspector	moisture %	NaCl %	PH	NH ₃ -N mg%	Trimethylamine-N mg %	Basic-N mg%
No. 1	A-Class	41.5	15.75	5.4	13.7	0.94	190
	A-Class	57.5	14.95	5.6	9.1	0.81	253
	C-Class	40.0	16.10	5.4	9.7	0.29	143
No. 2	A-Class	50.5	14.32	5.6~5.8	14.3	1.06	267
	B-Class	44.0	16.28	5.4~5.6	12.8	0.26	203
	C-Class	48.0	12.88	5.4~5.6	10.0	0.42	239

Table 2 Analysis of cured Lean Whale Meat taken from Curing Tank of Thip B

Quality grades scored by inspector	moisture %	NaCl %	PH	NH ₃ -N mg %	Trimethylamine-N mg %	Basic-N mg%
A-Class {	42.0	16.6	5.4~5.6	26.3	1.57	426
	44.5	18.4	5.4~5.6	37.3	2.09	406

* 東海区水産研究所業績第81号、1950年10月19日南水洋塩藏鯨肉検査結果発表会並に同11月4日西日本支部大会にて講演

B-Class	1	44.5	16.3	5.4~5.6	34.8	1.96	562
	2	53.0	14.9	5.4	51.4	1.57	597
C-Class	1	50.0	18.0	5.6	49.3	0.29	343
	2	39.5	16.6	5.4~5.6	48.2	2.09	464

第1表の分析試料は全般に品質が良好であつたことと、所謂白物で筋須、尾羽を含んでいるから、アミノ酸量が少いのは当然であるが、第2表の塩蔵赤肉でも、官能的に明かに区別し得る(悪臭その他によつて)品質の差が必ずしもアミノ酸量と一致し難いのである。不良品は肉部の色調が異様に紅いこと、腐敗臭を僅かに交えた酸臭(塩平などで感ずる臭気)を呈するのが特色である。そこで第2表の(級1,2とA級1との総揮発酸量を測定した結果第3表の如き結果が得られた。

揮発酸の定量法は試料50.0に硫酸5.0、蒸溜水250.0を加え、蒸溜、溜出液 250ccについて N/50 NaOHで適定醋酸として計算したものである。

Table 3 Volatile Acid Content of Cured Lean Whale meat

Grade	A-Class-1	C-Class-2	C-Class-3
Volatile acid+ mg %	74.3	85.2	121.8
NH ₃ -N mg %	26.3	49.3	48.2

+ Calculated as acetic acid

第2表の試料で(級2は(級1に比較して明かに悪臭が甚しかつたので、揮発酸による変質判定が官能的判定特に嗅覚による判定に平行するという傾向が察知し得られた。

揮発酸による水産食品の品質判定に関しては鮭、鯖罐詰に就ての Hillig 及 Clark⁴⁾(1938)の研究、ニシン、はらこ罐詰に就て Hillig⁵⁾(1939)、イワシ罐詰の Calgue⁶⁾(1942)、鮮魚(ニシンその他)に就ての Sigurdsson⁷⁾(1947)らの報告があり、いづれも一応有用であるとの結論を出している。従つて塩蔵品の如き在来適確な品質判定法に乏しい食品に対する応用も充分考えられるので、先づ鯨肉について、定量を行うことと上記の研究が余り触れていない揮発酸の種別を明かにして、それが変敗とどのような関係にあるかをしらべることとした。

第二にはインドールの定量である。この方法は Clough⁸⁾が古く鮭罐詰に就て試みたところであるが、操作の煩雜さと標準液作業等に難点があるため広く行われていない。しかしながら腐敗以外の条件でインドールの産生することは先づないと考えてよいから、腐敗の標識としては適確なものの一つといえる。そこで既述の方法^{8,9)}に従つて、塩蔵鯨肉のインドール測定も併せて行つた。

実 験 結 果

1. 品質の異なる塩蔵鯨肉の揮発酸、インドールの定量結果

試料は1950年7月中旬、船内の塩蔵タンク中に塩漬のまま貯蔵し夏期を迎えた本年度製品のうち、不良品と良品とを選んで採取し、夫々揮発性窒素、窒素総揮発酸量、インドールの定量を実施した。その成績をインドール含有量順に排列した結果は第4表の如くである。

Table 4 Amounts of Indol, Volatile Acid and Volatile Basic Nitrogen in Cured Ventral Meat and Cured Ventral Groove Meat

Sample		Indol r/100g	Volatile acid mg%	Volatile basic nitrogen mg%
Ventral meat	1	0	88	27.8
Ventral groove meat (fatty)	2	0	51	29.7

⁴⁾ Beckman 光電比色計を用いて検討中である。近く発表の予定。

Ventral groove meat (fatty)	3	0	31	14.9
Ventral groove meat (fatty)	4	42	44	15.5
Ventral meat (fatty)	5	47	89	21.0
Ventral groove meat (fatty)	6	95	80	16.3
Ventral meat (fatty)	7	150	96	15.6
Ventral groove meat (fatty)	8	162	57	25.7
Ventral meat (fatty)	9	321	113	29.3
Ventral meat (fatty)	10	323	56	16.6
Ventral groove meat (fatty)	11	362	71	18.3
Ventral meat (fatty)	12	592	182	44.4

+ Calculated as acetic acid */Sunoko/ in Japanese. ***/Unesu/ in Japanese.

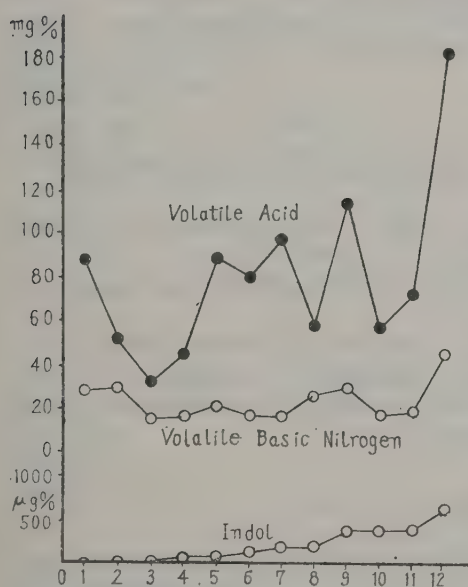
*** Sample is numbered in the order of increase of indol content.

これらの試料は鰯須と須の子のみで赤肉は含まれていないので、揮発性塩基窒素が意外に少く、官能的には悪臭も強く変敗と認められるものでも、40mg%を越える試料は12例中1例だけである。この程度の量は塩蔵赤肉では良品にも認められるし、単にアムモニアだけの測定結果では良否の決定に不適當になる惧れも出る。悪臭の苦しいものは、揮発酸量も又多く、腐敗の進行に応じて著しく急角度 (Fig 1) に増量がみとめ

られる。即ち、変質の相違を顕著に示す点で、揮発酸の測定が判定規準として有効であるように考えられる。第4表の値から、揮発酸と揮発性塩基窒素との関係を計算してみると、相関係数0.85となり正の相関が高いことが知られる。従つて、普通よく行われるアムモニア測定による方法とも、本質的に大きな喰い違いは起らないと思う。

尤も、この事實はアムモニアの生成がアミノ酸の脱アミノによつて起る機会が大部分であるとするれば当然のことであつて、アミノ基離脱によつて相当する脂肪酸を生ずることは必然の経路であらう。

インドールは既述したように腐敗以外の原因で発生することは先づないと考えてよいし、事實第3表で明かなように良品には皆無の例も見られる。従つて、明瞭な腐敗の標識となり得るが、問題は揮発性塩基窒素が22mg%程度の変敗でインドールが100rにも達する事實が塩蔵魚肉に普遍的に起り得るかどうかが検討を要する。茲に掲げた試料は上記の如く夏期塩水漬の状態で保持されたものであるから、浸漬塩水の変敗も相当進行していたと見るのが妥当であつて、腐敗生産物を多量に含む塩水から鯨肉にこれら物資が移行することも想像される。但しこれらの試料の浸漬されていたタンク内の塩汁を分析した結果上層部47.9mg%, 下層部38.1mg%, 他のタンクに少量残存した塩汁64.6mg%の揮発性塩基窒素量が



Sample is numbered in the order of increase of indol content

得られた。インドール含有量は分析を行わなかつた。

2. 変敗と揮発酸組成との関係

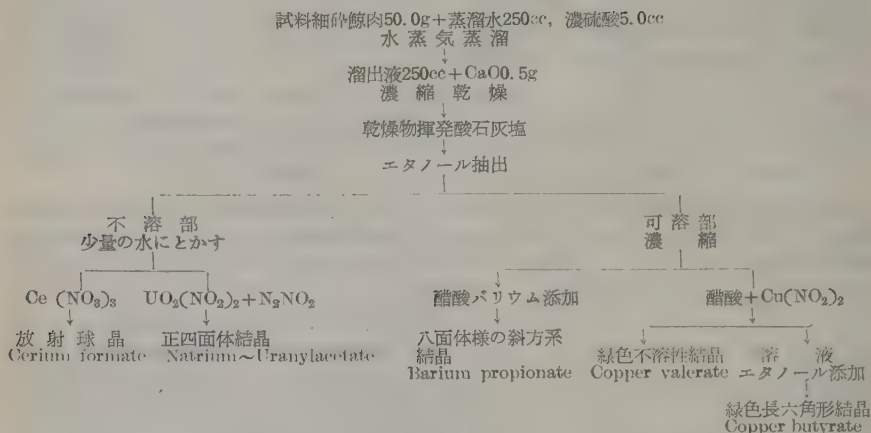
定量的に揮発酸が変質を表示すること以外に、腐敗の進行と共に、構成揮発酸の内容が変り、良肉と不良

肉と異なる成分が含まれるかどうかを意味するために、インドール含有量の異なる代表的な三種の試料について、個々の揮発酸の分離を Behrens法¹⁰⁾に従って試みた。

i) Behrens の石灰塩法による塩鯨肉の揮発酸の分離

分離方法の概要は次の通りである。

揮発酸の分離及確認



A, 須 の 子 良 品

第4表に掲げた試料1を用いて各揮発酸の存在を上記の方法で分離偏光顕微鏡で検定を試みた結果

蟻酸は存在せず

醋酸は Na-Uranylacetate の特色ある正四面体結晶を少量析出、確認し得た。結晶の大きさは一辺が25~30 μ である。

プロピオン酸は Ba-propionate の無色菱形結晶を析出、長径44 μ , 短径30 μ , 鋭角62°で、Behrens の記録とよく一致した。

酪酸は典型的な菱形、平行四辺形の緑色結晶を生じ、長径40~66 μ , 短径22~30 μ , 射二色性を呈し、消光角40°, 内角は鋭角65°, 鈍角115.5°, 可溶性で Behrens と一致する。(Plate 1)

吉草酸は銅塩の柱状晶(10×30 μ), 長方形(13×15 μ), 六辺形(径30~50 μ)等が認められ、二色性を示さず、柱晶では特有の斜交型、十字晶形等も確認せられた。

B, 須 の 子 良 品

上掲の試料7に就て同様に偏光顕微鏡で検索した結果は次の如くである。

蟻酸は Ce 塩の晶形見えず

醋酸は Na-uranylacetate の正四面体結晶(三角形に見える写真参照)を少量生じた。大き30 μ 前後、

プロピオン酸 アルコール抽出液一滴に少量の醋酸バリウムを加え、菱形(対角線の位置に十字が見える)の無色結晶を生じた。大き66 μ , 内角(鋭角)62°。比較的少量である。(Plate 2)

酪酸 緑色長方形、平行四辺形の美麗な結晶、長方形の大き長径363 μ , 短径55 μ , 菱形の大き長径121 μ , 短径77 μ , 射二色性を示し、消光角40°, 内角は鋭角65°, 鈍角115°で酪酸銅を確認。

吉草酸 石灰塩アルコール抽出液に就き酪酸銅、醋酸にて、再結を反覆したが、不溶性の吉草酸銅の沈澱を生じない。

C, 須 の 子 不 良 品

上掲の試料12に就ての検索結果は次の如くである。

蟻酸 アルコール抽出後の石灰塩について之を少量の水にとかし、その一滴をスライドグラスに載せて硝酸セリウムをおとし、放置すると、直径20 μ 前後の放射球状の結晶多数を生じた。結晶の伸びの符号十で、蟻酸セリウムと認定出来る。(Plate 3~5)

醋酸 同じく水溶性部分に就て、硝酸ソーダと硝酸ウラニウムとを用い、正四角体の醋酸ウラニウム、ソーダの結晶多数を析出した。(Plate 6~8)

プロピオン酸 アルコール抽出液一滴に就き、醋酸バリウムを少量加え、菱形(対角線の位置に十字が見える、つまり8面体結晶の側面)の結晶多数を生ず。短径12~61 μ 、長径20~97 μ 、鋭角62°でプロピオン酸バリウムと一致する。又、この試料に就ては初溜液(50 cc)と、後溜液(200 cc)とを分けて検索したが共に、プロピオン酸の存在を認めた。(Plate 9) 又、アルコール抽出後の石灰塩の水抽出液に就ても、プロピオン酸バリウムを析出せしめ得た。(Plate 10) これはその石灰塩が一部水可溶の性質を有するからである。

酪酸 初溜液50 ccと後溜液200 ccとを別々に検索したがいづれも、酪酸銅の析出を確認した。アルコール抽出液について、予め醋酸バリウムを用いて、プロピオン酸を除去しても、(Plate 11) 少なくとも(Plate 12) 同様に検出可能である。

大きさは、夫々、198 $\times$ 27.5, 165 $\times$ 33, 225 $\times$ 33, 等で光学的性質もよく一致する。

吉草酸 水溶性の酪酸銅を除いたのち、再結を試みても吉草酸銅の析出を認めない。

D, 冷 凍 鯨 赤 肉

上記のように一部塩蔵肉に吉草酸の存在を確認したので、対照の目的で、冷凍赤肉中の揮発酸を検索した。本試料は、大洋漁業船中の作成した特別試料*で 1950年1月19日捕獲、捕獲後3時間20分で凍結に移した新鮮試料である。50gを硫酸5.0 cc、水250 ccと共に蒸溜、前記の如く検索を試みた。このものの揮発性塩基窒素9.8mg%, 総揮発酸量8.5mg%である。

蟻酸, 醋酸, プロピオン酸, 酪酸存在せず。

吉草酸は銅塩の円板状、六角形、柱晶を見出し得た。(Plate 13, 14) 大きさは次の如くである。

円板状晶 直径30~42 μ 長方形 13.2 $\times$ 24.2 μ , 11 $\times$ 12.1 μ
六角形 23.2 $\times$ 23.2 μ , 22 $\times$ 23 μ 柱 晶 6.6 $\times$ 24.2 μ , 5.5 $\times$ 13.2 μ

柱晶には交叉型、星状集合形等が認められ、光学的二色性なく、吉草酸銅であることも確認した。

以上の検索結果を一括表示すると第5表の如くなる。

Table 5 Occurrence of Volatile acids in Frozen and cured Whale Meat

Sample Volatile acid	Frozen lean whale meat	Cured Ventral meat	Cured Ventral meat	Cured Ventral meat
Formic acid	—	—	—	++
Acetic acid	—	+	+	++
Propionic acid	—	+	+	++
Butyric acid	—	+	+	++
Iso-valeric acid	+	+	—	—
Amount of volatile acid mg%	8.5	8.5	9.6	16.0
Volatile basic nitrogen mg%	9.8	27.8	15.6	44.4
Iodol r/100g	0	0	150	592

この表から認められる一つの傾向は、原料肉(この場合冷凍品であり、又赤肉ではあるが)を始として塩蔵肉の品質低下につれて、高級酸から低級酸へと、その組成が移動することである。即ち、変敗の著しい塩蔵

* この詳細は処理条件分析結果等については文献11を参照

鯨肉では、蟻酸、プロピオン酸の含有量が多い。この事は、単に定量的に揮発酸を変質の目安とする以外に定性的に一つの判定規準としての可能性を示すものと考えられる。ただし、このような低級揮発酸が、どのような場合にも、腐敗の後期にのみ出現するかどうかは吟味されねばならず、又塩蔵の如き食塩共存の場合に限る特殊現象であるかも知求される必要がある。

又、蟻酸の生母体も、アミノ酸から直接生成されるか、或は吉草酸、酪酸の如き揮発酸或は乳酸の如き不揮発酸の分解で生ずるかも知れねばならないであろう。母体としての糖類は一応措いて、考えられるアミノ酸として、グルタミン酸¹²、ロイシン¹³、アラニン¹⁴、グリシン¹⁴、システイン¹⁵等は夫々、酪酸、プロピオン酸、酢酸、蟻酸等の母体として記載がある。然しながら、若し腐敗の進行と共に、低級揮発酸がより多く現われるとすると、特定のアミノ酸のみが腐敗の初期若くは後期に於て、脱アミノ的分解を受け、相当揮発酸となることを想定しなければならなくなるが、そのような事実があり得るかどうか問題の一つである。寧ろ当初形成せられた高級酸が漸次、細菌による分解で低級化することの方が上記の実験事実の説明を容易にするのではなからうか。これらの詳細は今後明かにしたいと考えている。

著者¹⁶はまた、メカジキの緑変肉中の揮発酸を検索して、イソ吉草酸の分離を行つたが、その存在の意義が、冷凍鯨肉の分析結果からは必ずしも鮮度低下の著しい場合の標識となり得ないこととなつたのを認めざるを得ない。臭気成分としての関係は勿論あるものと思われるが、初期腐敗前後のものであるかどうか更に確認してゆきたいと考える。尤も鯨油（脳油等）には、グリセリド中に吉草酸の存在することは既知の事実であるから、この系統の母体も想像し得ぬことはない。塩蔵鯨肉中、鰵須、須の子等には脂肪含有量も少くないので、このものの分解によつて吉草酸の出現する機会も考慮を要する。

3. 摘 要

1. 塩蔵鯨肉の品質良否を揮発酸とインドール定量によつて検討し、これらの成分が官能的判定による悪臭とよく一致し、その量も品質低下と共に増加することを認めた。
2. 揮発酸量は揮発性塩基窒素量と正の相関を示すが、この事実はアミノ酸の脱アミノ分解から見て当然のことと考えられる。
3. 揮発酸組成は塩蔵鯨肉良品に高級酸が多く、品質劣悪な製品ほど低級酸が増加する傾向がある。従つて、総揮発酸量の測定以外に、蟻酸、酢酸等の検出によつて、品質判定をより確実にすることが可能である。
4. インドールは、良品には全く含有されないから、最も適確な変敗検定に役立つであろう。

文 献

1. 新田忠雄：第3次南水洋産塩蔵鯨検査成績書70, 1949（水産庁）
2. 新田忠雄，岡田稔，梅本滋：日本水産学会誌，15, 787, 1950
3. 天野慶之：第4次南水洋産塩蔵鯨検査成績書 65, 1950（水産庁）
4. F. HILLIG & E. P. CLARK: J. Assoc. Off. Agr. Chem., 21, 688, 1938
5. F. HILLIG: J. Assoc. Off. Agr. Chem., 22, 116, 1939
6. J. A. CLAGUE: Food Res., 7, 56, 1942
7. G. J. SIGURDSSON: Anal. Chem., 19, 862, 1947
8. R. W. CLOUGH: Pub. Puget Sound Biol. st., 3, 195, 1922
9. 天野慶之：魚肉鮮度検査法，18, 1949（公衆衛生社刊）
10. P. D. C. KLEY: Behrens-Kley organische mikrochemische Analyse, S. 318, 1922
11. 天野慶之，富谷章子，尾藤万通，佐藤美代子：南水洋産冷凍鯨肉の鮮度保持に関する研究（1949～50）冷凍魚介類価格検査委員会刊行，1950
12. W. BRASCH & C. NEUBERG: Biochem. Z. 13, 299, 1908
13. F. EHRLICH: Ber deutsch. Chem. Ges. 44, 139, 1911
14. W. BRASCH: Biochem. Z. 22, 403, 1909
15. H. L. A. TARR: Biochem. J., 27, 759, 1933
16. 天野慶之：日本水産学会誌，15, 469, 1949

塩蔵鯨肉中の揮発酸のペーパー・クロマトグラフ に依る分別に就て*

Identification of Volatile Acids in Cured
Whale Meat by Paper Partition Chromatography

天野 慶之・富谷 章子

Keishi AMANO and Fumiko TOMIYA

(東海区水産研究所)

Paper chromatographic isolation of individual volatile acid in the spoiled cured whale meat was made according to the method of Fink and Fink (1949). About 450 mgms of total volatile acids were obtained from 350 g of sample and converted to mixed esters of the acids, then the esters were synthesized to potassium hydroxamates. A drop of this hydroxamates in methyl alcohol solution was developed by n-butyl alcohol on one-dimensional filter paper. Saturated FeCl_3 solution (in butylalcohol) is sprayed on the paper after development is completed. As Rf values of dark purple spot are agreed with that reported by Fink and Fink, the writers assumed the existence of butyric, propionic, acetic and formic acid in the sample (Fig. 1) and this result is also proved by Behrens' petrographic microscopic method.

塩蔵鯨肉の変質判定に関して、さきに著者¹⁾らは揮発酸、インドールに依る方法を述べたが、その際興味を惹いたのは、腐敗の進行によつて乳酸の如き低級酸がより多く生成するという事実であつた。従つて早くに総揮発酸の定量だけでなく、構成する諸揮発酸を更に分別検出することが、より正確な判定規準となり得ることを提議した訳である。

前報では、その分別法として Behrens の石灰塩法²⁾に基く実験結果を記載したが、たまたま醋酸の検証に硝酸ウラニウムを使用することがあり、著者の実験室で本試剤³⁾の入手困難な事情があつたため、これに代るべき方法が考慮せられざるを得なくなつたためと、偏光顕微鏡による点、その設備に制約される点などを勘案して、揮発酸をヒドロオキザム酸に誘導して、これを濾紙クロマトグラフで分別する方法を試み良好な結果を得たので茲に報告することとした。

アミノ酸の濾紙クロマトグラフは Gonsky⁴⁾らの発表以来夥しい業績を産んでいるが、有機酸のそれは比較的少く、Lugg⁵⁾及び Overli⁶⁾ (1947) が創始であらう。その結果は分離が不良で濾紙上に“尾を曳く”ように、酸が移動するため、Rf 値の近似な酸では分別が困難であるとされ、殊に揮発酸の場合はそのままでは展開中に蒸発するため、寧ろ揮発酸の方が扱い易いということであつた。揮発酸では従つて、塩とするか或は何等かの誘導体として一応その揮発性を封鎖することが必要であるが、Fink⁷⁾及び Fink (1949)⁸⁾はヒドロオキザム酸カリに誘導して分離に成功、井上、野田 (1950)⁹⁾も殆ど同様な操作でその可能性を実証した。佐竹、関 (1950)¹⁰⁾は、これをヒドラジドとして、展開する方法を提案しているようである。

実験方法並に結果

著者らは、Fink⁷⁾らの方法に従つて、先づ揮発酸のエステル化を図り、ついで之をヒドロオキザム酸カリとしたのち、濾紙クロマトグラフにかけた。ヒドロオキザム酸合成法は次に示す通りである。

揮発酸のヒドロオキザム酸合成

* 東海区水産研究所業績第 82 号、1950 年 11 月 4 日日本水産学会西日本支部大会にて講演

¹⁾ 本実験を施行中、硝酸ウラニウムは入手し得たので、Behrens 法はそのまゝ行つた。

塩蔵鯨肉350g+蒸溜水500cc+硫酸35cc

水 蒸 気 蒸 溜

500cc溜出液

エーテルによる液体抽出18時間

エーテル蒸発, 約 1cc の褐色液

無水アルコール30cc+濃硫酸7.5cc

140°Cにてエステル化

炭酸ソーダによる未反応酸の中和

約70°Cにてエステル溜出

揮発酸エチルエステル

ヒドロオキザム酸カリ

ヒドロキシルアミン塩酸塩 1.2g を
7.5cc メタノール溶解, これと KOH
1.4g を 5.0cc メタノールに溶解,
両液混和ののち析出 KCl 除去

この操作中ヒドロオキシルアミン塩酸塩は還流冷却器下でメタノールに加熱溶解せしめる。KOH を同様メタノールの沸点に於て溶解せしめ、両液を混合し、冷室中 (-5°C) に急冷、KCl を完全に析出せしめ、これを除いたのち、エステルと混合する。エステル量は 3.0cc であるが、これは 0.017 モルに相当する。3.0 の根拠は醋酸エチルの分子量 88.08 から計算してその 0.017 モル即ち 1.5% となるが、合成の際のエステルの収量 50% と見て 3.0cc とした訳である。

ヒドロオキザム酸カリにメタノールを加えて全液 30cc となる如くし、この一滴をとつて、幅 3mm, 長さ 30mm の細長い濾紙の一端に滴下しノルマル、ブタノール (水飽和) で展開せしめ、了つて乾燥後、水飽和ブタノールに FeCl_3 を飽和せしめた液でスプレーし、赤紫色の呈色反応の色斑の位置を原点より測り、 R_f 値を定めた。試料揮発酸に就て行方前に、醋酸エチル (常法により合成) に就て、そのヒドロオキザム酸カリ

の R_f を測定した結果、水飽和ブタノールを溶媒とする場合は 0.43~0.51 で Fink 原報の 0.51 と略々一致し、水飽和フェノールに依る場合も、0.71 で原報 0.70 と極めてよく一致した。醋酸エチル以外の標準品に就て実験を行なかつた理由は当初偏光顕微鏡分析の際のウラニウム塩の入手困難によつて醋酸以外を検出の目標としなかつたためである。

試料は前報¹ の No. 12 の塩蔵須の子の最も品質の悪いものを選び上記の如く分離操作を経て、 18°C 7時間ブタノールによる一次展開を行つて、第 1 表の如き成績を得た。 (18°C 以下では不適当であつた)

Fig. 1. One-dimensional paper-chromatogram of standard hydroxamate of acetic acid and mixed hydroxamates of volatile acids from cured whale meat

A. One-dimensional paper-chromatogram of potassium hydroxamate of acetic acid developed by phenol saturated with water. $R_f=0.71$ corresponds to acetic acid

B. One-dimensional paper-chromatogram of potassium

hydroxamate of acetic acid developed by n-butyl alcohol saturated with water $R_f=0.51$ corresponds to acetic acid

C. One-dimensional paper-chromatogram of potassium hydroxamates of volatile acids from cured whale meat developed by n-butyl alcohol saturated with water. $R_f=0.40, 0.51, 0.64, 0.80$ correspond to formic, acetic, propionic, and butyric acid respectively

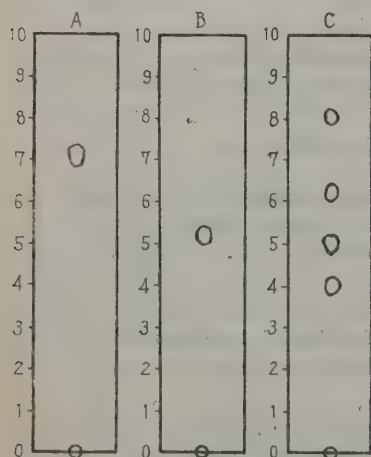


Table 1. Rf Values of Hydroxamate Derivatives of Volatile Acids from Cured Groove Meat of Whale

Rf of Sample	Rf of known volatile acid described by Fink d Fink	
0.40	0.40	Formic acid
0.51	0.51	Acetic acid
0.64	0.68	Propionic acid
0.80	0.79	Butyric acid

醋酸以外の蟻酸、プロピオン酸、酪酸の相当ヒドロオキサム酸カリの Rf 値も、かなりよく一致して分離された色斑から判定出来たので、これらの酸の所在は確実であろうし、事実、Behrens 法による結果とも符合している。又、蟻酸に相当する色斑が濃厚に出現したことも、塩蔵鯨肉腐敗後期に於て、このものがより多く生成される事実から、興味深く思われる。Fink も述べているように、カプリン酸以上の不揮発酸に就ては二次元法に依るのが安全であろうが、揮発酸に限定する試験目的のためには、一次元で充分であるから操作の簡易な点、利用価値が大きいと考える。

但し、エーテル合成操作が前提となるから収量を見越して、少くとも 500 mg 前後の揮発酸を試料から予め分離する必要はあろう。Fink らに依れば、一色斑に相当する揮発酸の最少量は 10^{-7} モルと述べている。

この点では、極めて微量 (5 mg 位) でも、結晶の光学的性質の差を利用し得、且つ不純物の影響が極めて少い偏光顕微鏡分析の長所は動かし難いところである。

摘 要

1. 揮発酸のヒドロオキサム酸カリを濾紙クロマトグラムで分別する方法を変質した塩蔵鯨肉中の揮発酸組成認知に利用して、有効であることを見た。

2. 試料である塩蔵須の子からは蟻酸、醋酸、プロピオン酸、酪酸の 4 種が検出され、これは予め Behrens の偏光顕微鏡分析法で得られた成績とよく一致した。

文 献

1. 天野麿之、富谷章子：本誌、
2. P. D. C. KLEY : Behrens-Kley Organische mikrochemische Analyse., S. 318, 1922
3. R. CONSDEN et al : Biochem. J., 38, 224, 1944
4. J. W. H. LUGG & B. T. OVERELL : Nature, 160, 87, 1947
5. K. FINK & R. M. FINK : Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 70, 654, 1949
6. 井上吉之、野田万次郎：農化, 23, 7, 294, 1950
7. 井上吉之、野田万次郎：農化, 23, 8, 368, 1950
8. 佐竹一夫、関得一郎：化学の領域, 4, 10, 557, 1950

魚肉の腐敗に伴うアミノ酸の消長に就て*

Consequence of Free Amino Acids Generated from Decomposing Fish Muscle

天野 慶之・尾藤 方通

Keishi AMANO and Masamichi BITO

(東海区水産研究所) (日本海区水産研究所)

Distribution of free amino acids in fish muscle was examined by means of paper partition chromatographic method. The type of amino acid in the muscle, which was tested immediately after killed, differs markedly with species of fish; namely, flesh rich in muscle pigment such as tunny fish or sardine is characterized by its histidine content, besides those belonging to white meat, like as sole or barracuda is lacking for free histidine. It is conceivable that the presence of this amino acid will effect to the palatability of fish meat, for example, yellow tail fish is known as one of the most tasty flesh; the result of paper chromatogram shows the presence of histidine.

Special reference will be paid for the occurrence of proline in squid muscle. Probably sweet taste experienced for the flesh of squid or cuttle fish is affected by the presence of this amino acid.

The kind of amino acid found in hydrolysates of various fish meat cannot be distinguished each other, nevertheless, in the stage of spoilage some peculiarity was observed. As progress of decomposition usually more basic amino acids become to appear than the case of fresh state.

It is noteworthy that free proline in the squid muscle disappears after 2 or 3 days' spoilage, explanation for this phenomenon is not yet approached, however, it will be expected that this amino acid serves as a important factor for mutual oxidation and reduction in the break-down of other amino acid co-existing in the muscle.

It was also found that shark meat is more difficult to generate free amino acid than other teleost fishes by spoilage, and perhaps the shark protein may be spared by the expense of urea, which is highly contained in the meat, and is saved from bacterial attack.

魚肉の鮮度低下に応じて、含まれる遊離アミノ酸の種類、量がどう変わるかを知る事は保蔵並に加工の立場から重要と考えられる。水産物は頗る多様に互つているので、その腐敗の様相は必ずしも単一に取扱い得るものではなく個々の魚種によつて特殊な形式**を辿ると見ねばならないから、それらを吟味してゆく上にも、遊離アミノ酸の消長を明かにすることは必要である。加工のための前処理或は保蔵のための防腐剤の利用等が腐敗に至るどの段階で最も有効であるかは、微生物の必須養素であるアミノ酸の知識なくしては決定し得ないからである。

更に加工に際してアミノ酸の寄与する面は、主としてその呈味力に依るものと考えられるが、魚種に応じてその特殊に顕著な相違のあることは古くから経験されて居り、特に練製品等では原料魚の配合によつて最終製品の旨味を左右する例が頗る多い。従つて少くとも日本産魚種に就ては季節別、魚体の部立別、処理方法の差異に基く呈味アミノ酸の変化を明かにしておく事が望ましい。

以上のような目的でアミノ酸の魚種に依る差異、腐敗の際の変化等の研究は在来も^{1) 2)}行われてはいるが、その多くはアミノ酸の分析法の限界のために、全アミノ酸、塩基性アミノ酸、モノアミノ酸等の定量的範囲に止まり、個々のアミノ酸の腐敗に於ける微細な変化に就ては未知の分野が広い。俾、1944年(Consid-

* 東海区水産研究所業績第83号、1950年11月4日西日本支部大会にて講演

** サメ肉のアミノ酸発生などその好例といえる。

em⁴) による濾紙分配クロマトグラフによる各種アミノ酸の分離が極めて簡易に行われるようになり、その応用例も広汎に亘り、急速な進歩が遂げられつつあるので、筆者らは本方法を適用し、数種の魚肉の新鮮時の遊離アミノ酸及び二三の魚種に就ては主に腐敗経過に於ける遊離アミノ酸の変化を魚肉中に含まれる全アミノ酸を対照として追跡し一二の知見を得たので茲に報告する次第である。

実験方法

濾紙： 東洋濾紙製定性 No. 2 (機械漉き) を用い、一次元には 4×35 cm, 二次元には 30×30 cm に切断使用した。濾紙の吸着水量を一定にさせるため、水飽和の密閉容器中に予め存置させるような処理の必要⁵⁾はなく、その儘使用して Rf 値、分離能に影響の少いことを認めた。

溶媒： 著者らの使用した溶媒は次の如くである。一次は 0.1 アンモニア加フェノール、二次はノルマル、ブタノール：エタノール：水重量比に 4:1:1.5 に混合したもの⁶⁾ である。二次には普通 Collidine, Lutidine がよく用いられるが、薬品の入手難のために上記に依つた。又 DENT⁷⁾ の記載にもある沸点 160°C 前後のピリヂンも試みて、良結果が得られたが、分離能はブタノール、エタノール、水混液で得られるそれと大差なかつた。当初市販一級ブタノールを蒸留し、 117°C 前後のフラクションを集めて用いたが、これ又分離しないものと大差ないので、市販品をその儘使用することに改めた。フェノールも市販一級品で充分である。

試料： 濾紙上に滴下する試料液の作製は実験終端から考察して操作中最も重要である。魚肉の如く脂肪蛋白質、無機塩などを一応夾雑物として含んでいるものに於ては、純アミノ酸或はその混合物で得られた Rf 値とは一致せぬ場合が多く、分離能にも影響が大きい。従つて出来得れば、蛋白質、ヘプチットは勿論アミノ酸自身も、濾紙クロマトグラフに移す前に、充分分離することが必要であらう。著者らは除蛋白剤として 20% 三塩化醋酸を使用した⁸⁾ が、特に欠陥は認めなかつた。過クロール酸の場合は、除蛋白後の濃縮の際、濾液が著しく黒変し、これを防止するために、濃縮前アルカリで中和せしめると、濃縮中に塩の析出が起り、その影響で Rf 値にも異同を招き甚だ不便を感じた。遊離アミノ酸分離のための除蛋白剤の研究は必要だと思う。

操作は、血合肉を含まぬ背部筋肉を細切し、乳鉢で搗り、腐敗実験の爲には、均一細碎肉各 100g を標本瓶に収め、栓を施し、 30°C の恒温器中に放置して経過日数に応じて、3.0g を採取、蒸溜水 5.0cc を加えて、よく攪拌し、30分間室温に放置後、20% 三塩化醋酸 2.0cc を加え、蛋白を濾別し、濾液を $45 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の乾燥器中にて加温、10時間前後で殆かに濃縮し (約 0.5cc)、この液を毛細ピペットに吸取り、濾紙上に点ずる。

新鮮肉の場合は大部分活魚を用い、頭部切斷、内臓除去、背部肉採取の順序で、1 回の採取量 3.0g、以後の操作は上記と同様である。

加水分解液の場合には、試料肉 10.0g を採り、濃塩酸 10.0cc、蒸溜水 5.0cc を加えて、還流冷却器下で常法の如く加熱、10時間の加水分解後、塩酸を蒸発で出来るだけ除去し、濾過後、濾液を濃縮使用した。

展開並に呈色： 試料アミノ酸液は毛細ピペットで吸取り、濾紙の一端より 4cm の位置に滴下する。この一滴は平均 0.45mg である。この液は凡そ 3mm の直径に浸潤するが、この液滴の径が少くとも 5mm⁸⁾ 以下であることが重要⁹⁾ である。一次元の場合是一滴、二次元の場合は三～五滴を用いた。そのような際は第二滴を落す前、前の液の充分乾いたのちに落し、直径が拡大しないよう注意する。乾燥は室温で風乾した。密閉容器としては径 16mm、高さ 40mm の大型標本瓶を用い、底部に大型ペトリ皿を置き、溶媒を 1cm の液層に入れ、之に風乾した濾紙の下端を浸し、気密に蓋を施す。二次元では濾紙を丸めて両端の向い合う部分を清潔な模造紙の小片で抑え、その上からクリップで止めた。実験は 6 月より 9 月中旬にかけて行われたので、室温は $25 \sim 32^{\circ}\text{C}$ であり、30cm の上端までの展開時間は 10～12 時間で完了した。9 月中旬以後は、容器ともに 30°C の恒温器中に収めて、展開を行った。

第一次のアンモニア性フェノールの展開が了つたならば、充分これを乾燥除去する。著者ならば風乾で一晩放置した。フェノールが残存すると、二次のブタノールがフェノールを前端に押しつつ展開するので、著しく展開範囲が狭くなる。

二次が了れば、風乾して、0.25% ニヒドリソ、ブタノール液を濾紙上に均一に噴霧して 100°C ¹⁰⁾ の乾燥器中で加熱、呈色させる。約 15 分間加温する。

* 液滴の直径が 5mm を越えると、Rf 近似のアミノ酸の相互位置が不分明となる。

¹⁰⁾ DENT (文献 7) は室温で呈色反応を行うべきことを奨めているが、注意すれば異物質の着色は判定出来る筈である。

R_F の決定は、呈色斑の最強の濃さの位置をとり、既載のmapを参照し、著者らが8種のアミノ酸を使用し、作製した同じ溶剤によるmapを用い、可能な範囲の同定を行つた。8種の標準アミノ酸は次の如くである。アルギニン塩酸塩 100mg/cc、ヒスチチン塩酸塩 44.4mg/cc、L-ロイシン 25mg/cc、L-スチチン 25mg/cc、チロシン 60mg/cc、グリシン 10mg/cc、グルタミン酸 10mg/cc、β-アラニン 20mg/cc. の如く 75%アルコール溶液とし、不溶のアミノ酸は少量の塩酸を加えて溶解せしめた。アミノ酸はチロシン（カールバウム製）を除き武田化学製²⁶を用いた。上記濃度は、既載²⁷の最小検出量を基礎に作製したものである。

R_F 値は、上記の個々のアミノ酸を単一に二次元に展開せしめた場合を零々集めて作つたmapと、8種を混合して同時に展開せしめた場合とを比較したが、両者が一致^{*}することは殆どなかつた。このような差異は種々の原因に基くと思うが、各アミノ酸の相対的位置が転倒することはないから、凡その同定は可能である。又、ニンヒドリン呈色反応もアミノ酸の種類によつては、特有なものもあるから同定の容易な場合もある。例えばプロリンの黄色、β-アラニンの青色、当初青色に近いアルギニン（漸次紫紅色に変わる）、黄褐色を帯びた紫紅色のヒスチチン、特有な量^{**}を生ずるロイシン等である。

勿論ニンヒドリンは、ペプチド、アミン、アミノ糖でも呈色することが知られているから、同定には慎重を要するが、一応確実と考えられる範囲で判定を行つた。第1図は8種のアミノ酸に就て著者らの得たmapである。

実験結果並に考察

1. 新鮮塩肉中の遊離アミノ酸 使用魚種は次の15種である。

- | | |
|-------------|----------------|
| 1) ブ リ | 9)* カ マ ス |
| 2) ビンナガマグロ | 10)* ウ ミ タ ナ ゴ |
| 3) シロナガス鯨赤肉 | 11)* カ レ イ |
| 4)* マ イ ワ シ | 12)** サ ヨ リ |
| 5)* カタクチイワシ | 13)** エ ソ |
| 6)* マ ア ジ | 14)* ホ シ ザ メ |
| 7)** コ イ | 15) メヒカリイカ |
| 8)** ゴンズイ | |

*~** はいずれも活魚を用いた。* は著者の1人（天野）が 1950.9. 18 青森県八戸市東北海区 水産研究所に 於て 同県漁村道場の 海水プールから掬い上げ、即時サンプリングを行つたもの、** は 1950.8.12 静岡県沼津市東京水産大学実験所で 藤が釣獲、即時処理したもの、** は 築地野沢屋より購入のものである。メヒカリイカは 1950.7.10 館山市附近波左間漁場で漁獲されたものを約8時間後に処理した。ブリ、ビンナガマグロは市販冷凍品、シロナガス鯨赤肉は大洋漁業南水洋製品である。新鮮度はいずれも良好なものであつた。

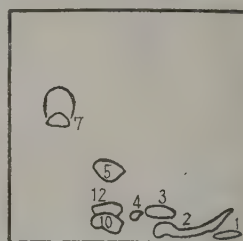


Fig.1 Standard paper-chromatogram of 6~8 amino acids

1. Cystine
2. Glutamic acid
3. Glycine 4. Alanine
5. Tyrosine 6. Valine
7. Leucine 8. Isoleucine
9. α-Aminobutylic acid
10. Histidine 11. Lysine
12. Arginine
13. Phenylalanine
14. Proline 15. Glutamine
16. Serine 17. Aspartic acid
18. Threonine
19. Asparagine 20. Alanine

Table Distribution of Free Amino Acids in Fish Muscle

	Glycine	Glutamic acid	Alanine	Aspartic acid	Histidine	Arginine	Valine	Leucine	Lysine	Proline
ブリ	+	+	+	—	+	—	—	—	—	—
ビンナガマグロ	+	+	+	—	+	+	—	—	—	—
シロナガス鯨赤肉	+	+	+	—	+	—	+	+	—	—
マイワシ	+	—	—	—	+	—	—	—	—	—
カタクチイワシ	+	—	+	—	+	—	—	+	—	—
マアジ	+	—	+	—	—	—	—	—	+	—
コイ	+	+	+	—	+	—	—	+	—	—

* 二次に R_F 160°C のピリヂンを用いた際は、単独の場合と、混合の場合の R_F はかなりよく一致した。このものが試薬ロイシンの不純物であるが如何、未だ確かめてない。

ゴ	ソ	ズ	イ	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
カ	マ	ス	ス	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	+
ウ	ミ	ナ	ゴ	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-
エ	サ	ヨ	ソ	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	-
サ	シ	ザ	リ	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-
ホ	ヒ	カ	リ	+	+	+	+	+	+	-	-	+	+	-
メ			メ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

この表で見る通り、濃厚な味で知られるブリ、クダラ、イワシ等は遊離アミノ酸としてヒスチチンを多く含む事がわかる。これは既に、山本⁹⁾、清水¹⁰⁾らによつて夙に指摘せられたところとよく一致する。殊にマイワシ、カタクチイワシではその大半がヒスチチンである事は興味深い。之に反し、淡泊な味のカレイ、カマス、エソ、サヨリ、サメ等はヒスチチンを含まないか又は少い。試料に供した全魚種を通じてグリシン、アラニン、グルタミン酸は共通なものであり、之にヒスチチンその他が加わると濃厚味型となり、ヒスチチンを欠如すると、淡泊味型の魚種の遊離アミノ酸組成になる傾向がある。

又、淡水魚であるコイ肉には相当量の遊離ヒスチチンの存在する事が注目される。

遊離アミノ酸としてのプロリンはイカ特有のものであり、他の魚類には加水分解を行わない限り出現しない。大谷、荻野¹¹⁾はアサリ剥身汁よりオキシプロリンをビクラートとして分離しているが、恐らく軟体動物の遊離アミノ酸としては常在するものではないかと考える。ベタイン、グリシン等と共に、プロリンもイカ肉の甘味に関与する成分と見てよいであろう。このものは、又後述するようにイカ肉の腐敗に際しても重要な因子となるものであろう。なほイカ肉の加水分解物中にはオキシプロリン*は見出せなかつた。

2. 加水分解に依る魚肉中の組成アミノ酸の検出

シロナガスクダラ赤肉、ピンナガマグロ、キハダマグロ普通肉、キハダマグロ血合肉、メカジキ、ホシザメ、メヒカリイカの塩酸加水分解物中の含有アミノ酸を同様に調べた結果、その組成は基本的に相違の少ない事が知られた。即ち、グリシン、グルタミン酸、アラニン、セリン、チロシン、ヴァリン、ロイシン、プロ

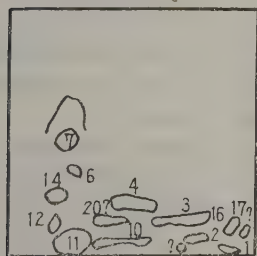


Fig. 2 Paper-chromatogram of hydrolysate of lean whale meat

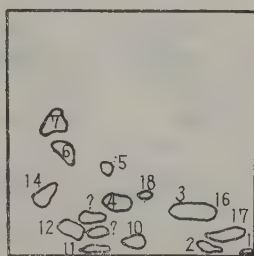


Fig. 3 Paper-chromatogram of hydrolysate of albacore meat

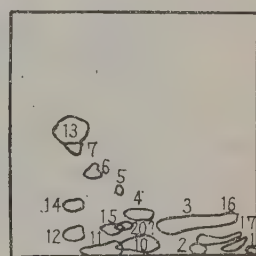


Fig. 4 Paper-chromatogram of hydrolysate of normal flesh of yellow fin tuna

リン、アルギニン、リジン、ヒスチチン、シスチン、スレオニン、フェニールアラニン等がその主なるものである。その他のアミノ酸も、未確認ではあるが存在し得るものと考えるが、現在の著者らの実験範囲では明かにし得なかつた。トリプトファンの存否も、塩酸水解物のために何ともいえない。

唯、茲では興味ある事実はホシザメの肉（血合部を除く）であつて、ヘキソン塩基中、アルギニン、ヒスチチンが検出し得なかつた事である。著者の一人天野¹²⁾は、さきにヨシキリザメ蛋白質の水に対する溶解

* ニンヒドリンによる特有な橙黄色で、黄色のプロリンとは明かに区別し得る。

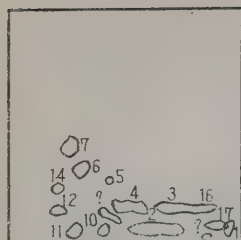


Fig. 5 Paper-chromatogram of hydrolysate of dark flesh of yellow fin tuna

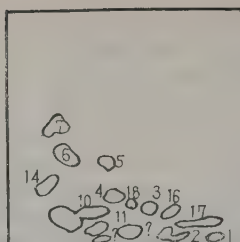


Fig. 6 Paper-chromatogram of hydrolysate of sword fish meat

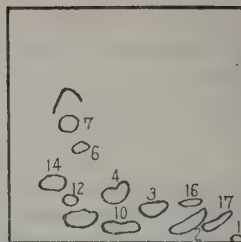
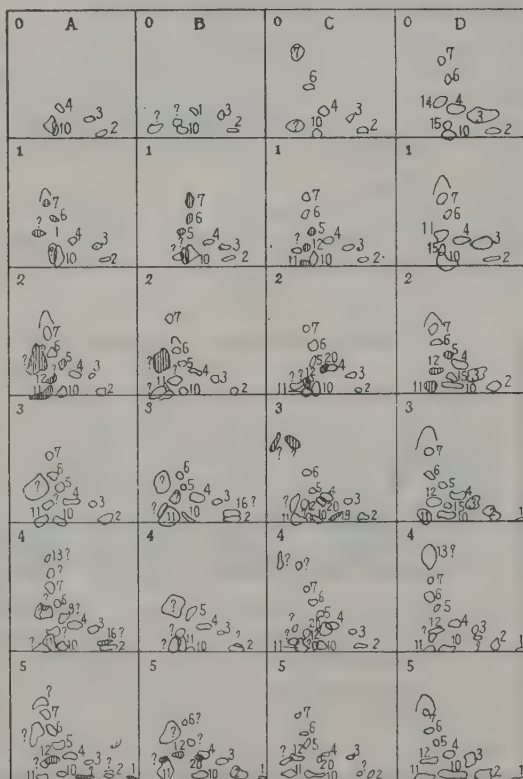


Fig. 7 Paper-chromatogram of hydrolysate of squid meat



C. Blue whale (*Balaenoptera musculus* (Linnaeus))

D. Squid (*Loligo japonica* Hoyle)

Development is carried out for 1 st flow by phenol containing 0.5% ammonia and 2 nd flow by mixture of n-butyl alcohol, ethyl alcohol and water.

の少ないことを指摘したが、若しサメ肉蛋白質の特異性がその基本的構成アミノ酸の相違に基くものであるとすれば注意せられるべき事柄だと考える。しかし、須山¹³⁾の実験に依れば、アルギニン、ヒスチチン等が存在した旨を述べているので、著者は更に追試検討を重ねる予定である。

3. 腐敗に伴う遊離アミノ酸の消長

Fig. 8 Paper-chromatogram of free amino acids liberated during the course of decomposition of fish muscle for five days storage

- A. Yellow tail (*Seriola quinqueradiata* T. and S.)
- B. Albacore (*Geom. germon*)

10 時間後(約 25°C)既に著しいアンモニア臭を呈した。

i) プ リ

試料に用いたブリ肉は当初グリシン、グルタミン酸、アラニン、ヒスチジンを含有する程度であつたが、腐敗1日後にロイシン、ヴァリン及未確認物質1を生じ、2日後にチロシン、リジン、アルギニンその他を生じ、以後セリンその他未確認物質二三を生じた。

ii) ビンナガマクロ

此の場合も1日後にロイシン、ヴァリン、チロシン等を生じ、2日以後リジン、アルギニンその他を生じている。

iii) シロナガスクデラの例

ヴァリン、ロイシンは当初から含まれていたが、1日後にはリジン、アルギニン、チロシン等を生じ、 β -アラニンの見出される例もあつた。R10.8(フェノール)、0.7(ブタノール)の位置に薄い紅斑の見られる事もあり、之は未確認ではあるが、恐らくアミン系統のものであろう。

iv) メイタカレイ

この場合も、ヴァリン、ロイシンが0時間の時から認められたが、50時間後には、アルギニン、リジンヒスチジン等が顕著に反応を見せた。当初、ヘキソン塩基の乏しいだけに、此の経過は注目される。

v) ホシザメ

サメの腐敗に際しては専ら尿素の分解が多く蛋白質の分解は初期には行われ難いことを既述¹²⁾したが、アミノ酸の推移からも、略々その傾向が認め得る事が明かとなつた。即ち死直後に見られる、グリシン、グルタミン酸、アラニン、ロイシン等が、そのままの組成で30時間後*までも維持され、40~50時間後に至つて始めてリジンその他未確認物質1程度が見出されるに過ぎない。94時間に至つても、若干量的な差は生じて、上記以外に新たに遊離アミノ酸が加わる事は少い。(セリンが生ずるか如何は明かでなかつた)この事は、尙多くの吟味を必要とするが、前述の加水分解によるアミノ酸組成から考えても、一応うなずけることであり、サメ肉腐敗の特異性を裏づけるものであろう。

vi) メヒカリイカ(ジンドウイカ)

イカの場合は、新鮮時既に遊離アミノ酸の数が多いが、上述のようにプロリンが存在する点特色がある。しかも注目すべきことは、このプロリンが2日程度の腐敗経過で、消失するという事実で、そのような時期にはリジン、アルギニン、チロシン等も出現するようになる。問題はプロリンが何故消失するかであるが、恐らくこのアミノ酸が細菌の生理代謝上有用欠くべからざるものだからであらう。上記のマグロその他の魚肉に於ても、腐敗経過中、遊離状態で検出し得ないのは、蛋白分解によつて遊離すると同時に細菌の代謝経過に利用され、他の形態に移行するためと思われる。何故ならば、加水分解物のクロマトグラムにも明かなように、プロリンはどの魚肉にも確実に存在するのであるから、このものだけが、腐敗の際、蛋白質中に残存されて細菌の利用対象にならないこと等を考え得られないからである。

プロリンは細菌によるアミノ酸分解に際して、所謂 Mutual Oxidation and Reduction に関与する物質として知られている。そのような例では、共存する他のアミノ酸の脱アミノに際して、プロリン自身は還元により、ピロリジン環の開環を受け、たとえば δ -アミノ、バレリアン酸に移行する訳である。但し、その研究(DICKLAND, 1935)¹⁴⁾は嫌気性細菌の酵素作用として取扱われているので、一般の好気的腐敗に際しても、特にイカの腐敗に於て、同様な経過が辿り得られるか如何は確められなくてはならない。

一方、アミノ酸が脱炭酸作用を受ける際は先ずイミノ酸の形となり、次いでこれからイミノ基がとれると同時に還元を受けてアミンとなるシエーマ¹⁵⁾が提唱されている。アミノ酸とはいへ、プロリンはピロリジン、 α -カルボン酸であり、そのNはイミノ型であるので、他のアミノ酸に先んじて、細菌の利用し易い形態にある為かとも想像される。但し通常の α -アミノ酸がイミノ化される場合は、そのNはO原子と二重結合を取らざるを得なくなり著しく不安定となる事が考えられるが、ピロリジン環のNはそれとは異り比較的安定*であるから、必ずしも、アミン形式のシエーマをプロリンに適用出来るとはいえないであらう。これらの点は今後イカ肉の腐敗を精査することにより明かにしたいと考える。

* δ -アミノ、バレリアン酸となる際、NHを δ 位に残して開環することが見ても、そう考えられてよいであらう。

以上、各魚肉の腐敗経過とアミノ酸の消長とを観察すると、普通、はじめにグリシン、アラニン、グルタミン酸、場合によりヒスチジン等の Rf 値の少い（これは又 C 数の少いものが多いが）ものが多く認められ腐敗の進行につれて、ロイシン、ヴァリン、チロシン、アルギニン等の Rf 値の大きな C 数の多いアミノ酸が出現する傾向がうかがわれる。これには又、この経過に応じて至適条件を異にする細菌相の変化が当然関係して来るであろう。

摘 要

1. 死直後の魚肉中の遊離アミノ酸は魚種によつて相違する。既によく知られているようにグリシン、グルタミン酸、アラニン等は各魚種共通に見出されるが、イワシ、ブリ、マゴロ等ではヒスチジンの如き塩基性アミノ酸を含み、濃厚味型魚肉の特性を示し、カレイ、エソ、サヨリ、カマス等ではヒスチジンを当初含まず、淡味型魚種特有の組成を示すものの如くである。

2. イカにはプロリンを遊離形で保有する特色が見られ、その甘味成分に関与するものであろう。

3. 魚肉の全組成アミノ酸を加水分解物に就て検討した結果、マゴロ類、クヂラ赤肉、イカ等では、顕著な相違を認め得なかつたが、ホシザメに於ては、アルギニン、ヒスチジンを認めない 1 例を接した。

4. 腐敗によつて出現するアミノ酸に魚種に依り一定しないが、ロイシン、チロシン、リジン、アルギニン等が漸次遊離して来る。

即ち Rf 値の小なるものから大なるものへと移行する傾向がある。イカの例では、プロリンが腐敗の進行と共に消失し、特異な様式を示し、サメ肉ではグリシン、グルタミン酸、アラニン、ロイシン、リジン等が出現するに止まり、94 時間程度では、他の魚種に対応するような腐敗に達していないことがわかる。

終に臨み、濾紙分配クロマトグラフ法に就て御教示を賜つた阪大理学部赤堀研究室成田耕造氏に深甚な謝意を表する。又、試料採集に当り御協力を与えられた千葉県水産研究所館山支所尾谷技師、高瀬技師、東京水産大学沿岸研究所川口、猿谷両教授、東北海区水産研究所猿田技官に厚く感謝する。

文 献

1. 鈴木梅太郎外：東京化学会誌，30，1909
2. 奥田譲：東京帝大農学部紀要，7，1，1919
3. 関根秀三郎外：水産講習所試験報告，16，1，1920
4. R. CONSDEN, A. H. GORDON and A. J. MARTIN: Biochem. J., 38, 224, 1944
5. 佐竹一夫：化学実験学（有機化学篇）一般操作法，259，1950（河出書房）
6. 佐竹一夫，渡辺恵：Protein, 1, 3, 1, 1950
7. C. E. DENT: Biochem. J., 43, 2, 169, 1948.
8. 佐竹一夫：化学の領域，3, 264, 1949
9. 山本祥吉：水産講習所試験報告，17，1，1921
10. 清水 亘：日本水産学会誌，17，1，1921
11. 大谷武夫，萩野珍吉：日本水産学会誌，15，3，131，1949
12. 大野慶之：東海区水産研究所報告，1，1，1950（印刷中）及水産研究会報告第 3 号，1950
13. 須山三千三：同氏の私信による。（未発表）
14. L. H. STICKLAND: Biochem. J., 29, 288, 1935
15. E. ABDERHALDEN: Physiol. Chem. 7th Ed. 141, 1940

魚肉の pH に関する研究
第1報 ビンナガマグロ各部位 pH の
新鮮時の變動について

〔マグロ肉に関する研究—I〕

河端俊治・藤巻正生・天野慶之・富谷章子
(国立予防衛生研究所・東京大学農学部・東海区水産研究所・東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第十八卷 第三号 別刷

昭和二十七年九月二十五日発行

Reprinted from Sulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 18, No. 3, Aug, 1952

魚肉の pH に関する研究

第1報 ビンナガマグロ各部位 pH の 新鮮時の變動について*

〔マグロ肉に関する研究—I.〕

河 端 俊 治・藤 卷 正 生・天 野 慶 之・富 谷 章 子
(国立予防衛生研究所 ・ 東京大学農学部 ・ 東海区水産研究所 ・ 東海区水産研究所)

Studies on pH of Fish Muscle

Variation in pH of Fresh Albacore Muscle on the Locality Examined

(Studies on the Tunny Meat—I.)

Toshiharu KAWABATA, Masao FUJIMAKI, Keishi AMANO and Fumiko TOMIYA

Using a glass electrode, studies have been undertaken to know the reliability of, and the factors affecting, pH tests employed in freshness examination of fish meat.

In the present paper are explained experiments which were carried out in order to find out the most adequate part of fish meat to be sampled for freshness test.

The results obtained are as follows.

1. Marked difference was observed in pH of the muscle of albacore, *Germo alalunga* (G.) tested immediately after catch, depending on the locality of muscle.

The pH of the muscles in the head and those around the pectoral fin were found unsuitable to be used as indices of the quality of the fish since they were not always in parallel with the freshness of trunk muscles.

2. The variation in pH of fresh muscle was related to the amount of lactic acid and the reason for an appearance of high pH value in the orbital muscle and buccinator (cheek meat) was found mainly due to the low content of this acid.

3. It should be noted that the dorsal muscle of albacore tested immediately after catch in summer, particularly when the body was in rigor mortis, has been found to have a volatile basic nitrogen content above 25 mg.% in contrast with the figure for winter albacore meat which was so low as 10 mg.% as shown in our previous experiments.

The phenomenon is believed to have some influence on pH of the fish meat, though our knowledge is still inconclusive in this regard.

4. Further investigation should be made into various factors which seem to affect pH of fish muscle. Particularly lactic acid production through glycolysis is supposed to have an

* 1952 年 8 月 8 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 84 号 (印刷費負担)

1951 年 11 月 13 日 日本水産学会臨時大会 (高知市) に於て講演

important bearing with the pH range of fish muscle. Because desperate actions of the fish that takes place around the moment of capture may accelerate lactic acid production of particular parts of the fish body more than on the other sections.

In addition, fishing method, fishing grounds and seasons have to be studied together with species of fish and its school formation to find out if these factors have some relationship with pH of fish muscle.

pH が魚肉鮮度判定に用いられたのは比較的早く¹⁾²⁾ 現在でも腐敗等の研究の有力な手段の1つとされ、又測定が極めて迅速に且簡易に行える点から、罐詰や冷凍食品等の製造や検査の面で広く用いられている。唯、魚肉等では蛋白や塩類等の誤差を伴うので測定方法によつては一致した値を得られない点は注意を要し³⁾ 最近ではガラス電極以外の方法にて測定した従来の成績は信頼度の低いことも指摘されている。⁴⁾ 一方鮮度測定に当り、マクロ類の如き高価な、大型魚種では検査時、著しく魚体を損傷し、商品価値を低下せしめる様な方法は余り好ましくはないし、出来れば非可食部等の経済上比較的影響の少い部分より鮮度の代表的試料が採取出来るならば好都合である事は言う迄もない。Wood⁵⁾や RYER⁶⁾等により提唱されたガラス電極を直接魚体表面に接触せしめる方法は、吾国でも森等⁷⁾により追試せられ、その簡易さや、魚体損傷の度合の少い点は便利ではあるが、最近 ELLIOTT 等⁸⁾により魚種によつては適用し得ぬ場合もある事が指摘せられ、同時に pH に影響する因子を徹底的に究明すべきことが示唆せられた。吾々はベツクマンガラス電極 pH 計 (Model G) を用い、鮮度判定法の検討を行っているが、新鮮なビンナガマクロで、魚体の部位によつては著しい pH 値の変動がある事が判つたので、それについて得た知見を報告する。

Ⅰ 実 験

〔Ⅰ〕 部位別の pH 値の変動と魚体の左右差

官能検査で良好及普通の鮮度であつた3尾 (No. Ⅰ～Ⅲ) のビンナガマクロ (夏マクロ) について、第1図にて示した部位より試料を採取した。即ち正肉は外皮を剥ぎ、コルクボーラーを肉中に挿入し、表層、中間及深部の3ヶ所より、その他の部位ではコルクボーラー又はメスを用いて採取した。検肉に4倍量の水を

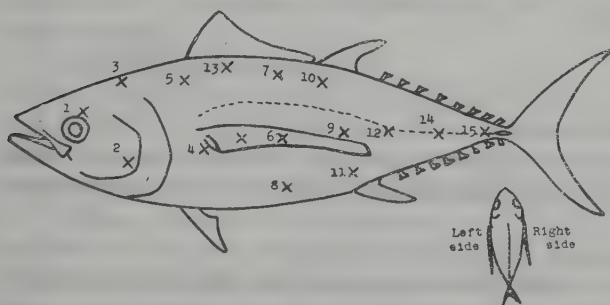


Fig 1 Locality of the sample taken.

グロでは取扱中最も傷つき易い個所である。

(2) 魚体の左右別による差は分散分析の結果、有意差は見出せなかつた (従つて以下の試験は総て左側の肉を用いた。第1図参照)。

(3) クビ肉は正肉に比し、稍と高目に、頭部に近い血合肉も稍と高目に出たが、こゝで血合肉は尾部に

加え、乳鉢中で磨砕したものを測定に供した。pH はベツクマン G 型 pH 計を用いて測定した。その結果は第1表の如くである。

(1) 第1表より魚体各部位の pH 値には可成り著しい差があることが判つた。頭部の動眼筋 (orbital muscle) は最も高く、ホヽ肉 (buccinator or cheek meat) がこれに次ぎ、胸ビレ基部の筋肉 (muscle around pectoral fin) も高く現われた。こゝはビンナガマ

Table 1 Difference in pH of fresh albacore muscle by locality examined and comparison of right and left sides.

Part No.	Locality of the sample taken	Fish examined					
		No. I		No. II		No. III	
		Left	Right	Left	Right	Left	Right
1	Orbital muscle	6.47	6.24	6.53	6.55	6.46	6.33
2	Buccinator (Cheek meat)	6.23	6.21	6.35	6.30	6.22	6.18
3	Neck meat	5.83		5.97		5.85	
4	Muscle around pectoral fin	6.15	6.15	6.40	6.50	6.18	6.13
5	White muscle						
	① Surface layer	5.70	5.70	5.88	5.82	5.82	5.74
	② Middle "	5.70	5.78	5.82	5.80	5.77	5.77
	③ Deep "	5.83	6.00	5.85	5.85	5.75	5.83
6	Dark muscle	5.83	6.00	6.00	6.01	5.87	5.93
7	White muscle						
	① Surface layer	5.69	—	5.82	—	5.75	—
	② Middle "	5.70	—	5.78	—	5.70	—
	③ Deep "	5.68	—	5.82	—	5.78	—
8	Ventral meat	5.80	—	5.84	—	5.70	—
9	Dark muscle	5.68	—	5.85	—	5.77	—
10	White muscle						
	① Surface layer	5.60	5.60	5.82	5.80	5.75	5.77
	② Middle "	5.70	5.67	5.80	5.77	5.70	5.73
	③ Deep "	5.75	5.70	5.80	5.80	5.80	5.78
11	White muscle						
	① Surface layer	5.65	—	5.85	—	5.80	—
	② Middle "	5.67	—	5.80	—	5.75	—
	③ Deep "	5.70	—	5.76	—	5.82	—
12	Dark muscle	5.65	—	5.78	—	5.70	—
13	White muscle						
	① Surface layer	—	—	5.85	—	5.80	—
	② Middle "	—	—	5.85	—	5.74	—
	③ Deep "	—	—	5.85	—	5.77	—

行くにつれ値が低くなる傾向が見受けられた。

(4) 正肉の表層、中間、深部では、この3例では著しい差はないが、一貫に鮮度低下したものである表面の方が稍々高くなるので、この差の大きいことは鮮度低下の1徴候と見做される(之に関しては別に報告する予定)。

[2] 部位別の変動と個体差

部位別の変動が魚体による差がなく、且鮮度と関係が見られれば可食部以外で検査が可能になる訳で、こゝで官能的に略々同じで、而も比較的良好な鮮度の10尾(No. VI~XII)についてその検討を行った。採取部位は第1腹の3(クダ肉)、4(胸ビレ基部)、12(血合肉)及び13(背ビレ直下の正肉)の4ヶ所で、前と同じ方法でpHの測定を行った。その結果は次の第2表の如くになった。

(1) 得られた結果の中12と13には有意な差は見出せなかつたが、之等と、3、4との差は1%の危険率で、有意差が認められた。之は前の結果と一致する。

(2) 10尾の魚体間の個体差(級内変動)は1%の危険率で有意となつた。更に13(背肉)を基準とし

Table 2 Variation in pH of fresh albacore meat of different fish bodies.

Part No.	Fish examined									
	No. VI	No. VII	No. VIII	No. IX	No. X	No. XI	No. XII	No. XIII	No. XIV	No. XV
3	5.88	5.96	6.14	5.97	6.03	5.90	6.08	5.93	5.92	5.95
4	6.23	6.25	6.37	6.31	6.13	6.10	6.31	6.26	6.12	6.26
12	5.82	5.85	5.82	5.78	5.82	5.83	5.79	5.82	5.78	5.82
13	5.84	5.85	5.87	5.80	5.91	5.80	5.92	5.74	5.80	5.85

て他の部位、即ち (13 と 4)、(13 と 3) との間の相関を求めたが全然成立しなかった。

(3) 上記の結果よりクビ肉胸ビレ基部肉の pH 値は背肉の pH 値には直接関係がない。換言すれば、この部位の肉は pH による鮮度の指標とはなりにくいことを示すものと申せよう。

〔3〕 臓器の pH 値

〔2〕にて用いた鮮度良好な No. XI 魚について各臓器の pH 値を測定した。臓器実質は〔I〕の筋肉に準じ水浸出液を作成し、血液や胃腸の内容物等の液汁はそのまま測定に供した。その結果は第3表の如くになった。

Table 3 pH observed in different organs of fresh albacore.

Organs examined	pH	Organs examined	pH
Heart blood	6.27	Intestinal wall	6.58
Heart muscle(Myocardium)	6.37	Contents of intestine	6.77
Liver	6.26	Gonad	6.17
Stomach wall	6.27	Spleen	6.44
Contents of stomach	6.22	Kidney	6.44
Pyloric coeca	6.50	Bile	6.15
Juice of pyloric coeca	6.17		

(1) 一般に体の筋肉に比べ pH 値は高く、臓器により若干の差異が見出された。

(2) 胃腸やその内容物の pH 値の意義殊に、生存時と死後変化の関係には種々の問題も含まれているもの

と考えられるが、この魚体は新鮮ではあるが漁獲後の条件、日数も不明であるので、単に測定値の一例として記載するに止める。

〔4〕 部位別の変動と蒸煮による変動

加熱により魚肉の pH 値が上昇することは、既に知られている所であるが²⁾、鯖類罐詰製造に際しては原料魚と共に蒸煮肉について屢々良否判定を必要とすることがある。こゝで既出の No. V 及 No. XII の魚体を用い、常法の如く、クツカー中で3ポンドで約6時間蒸煮し、一夜放冷後各部位の肉について、生肉と同様水浸出液について pH 測定を行つた。得られた結果は第4表にて示した。

(1) 加熱により各部位の肉の pH は上昇を見た。但し、No. V 魚の4(胸ビレ基部)は加熱後反つて-0.2 減少しているが、之は、その部位の肉が生肉の時、採取した為残部が僅少になり、又加熱後境界が、不明瞭になつて、普通の正肉が混じて測定されたためによる(附近の16の値参照)。

(2) 上昇率は部位により必ずしも一定の傾向を示さなかつたが、正肉では深部より表層の増加の程度が著しい。之は表面の方が加熱の影響が強いことに帰結されよう。

(3) 従つて pH により蒸煮肉の判定を行う時には加熱の程度や、採取部位及肉層の厚さについて十分考慮されねばならない。

II 考 察

部位別の pH 値変動の原因

Table 4 Difference in pH of fresh albacore and its cooked meat by locality examined.

Part No.	Locality of the sample taken	No. V Fish			No. XI Fish		
		Fresh meat	Cooked meat	Difference	Fresh meat	Cooked meat	Difference
1	Orbital muscle	6.33	—	—	6.37	6.87	+ 0.50
2	Buccinator	6.24	—	—	—	6.60	—
3	Neck meat	5.90	6.06	+ 0.16	5.90	6.06	+ 0.16
4	Muscle around pectoral fin	6.25	6.05	- 0.2	6.10	6.32	+ 0.22
5	White muscle						
	① Surface layer	5.85	6.01	+ 0.16	—	5.93	—
	② Middle "	5.78	5.94	+ 0.16	—	5.78	—
	③ Deep "	5.81	5.94	+ 0.13	—	5.78	—
6	Dark muscle	—	6.04	—	—	5.97	—
7	White muscle						
	① Surface layer	—	6.00	—	—	5.88	—
	② Middle "	—	5.98	—	—	5.82	—
	③ Deep "	—	5.95	—	—	5.82	—
8	Ventral meat	—	6.00	—	—	5.93	—
9	Dark muscle	—	6.00	—	—	5.87	—
10	White muscle						
	① Surface layer	—	6.07	—	—	5.92	—
	② Middle "	—	6.05	—	—	5.92	—
	③ Deep "	—	5.98	—	—	5.87	—
11	White muscle						
	① Surface layer	—	6.04	—	—	5.91	—
	② Middle "	—	6.00	—	—	5.87	—
	③ Deep "	—	5.95	—	—	5.87	—
12	Dark muscle	5.77	6.02	+ 0.25	5.83	6.02	+ 0.15
13	White muscle						
	① Surface layer	5.83	6.02	+ 0.25	5.80	6.00	+ 0.2
	② Middle "	5.83	5.95	+ 0.08	—	5.82	—
	③ Deep "	5.82	5.93	+ 0.10	—	5.77	—
14	Dark muscle	5.88	6.07	+ 0.19	—	6.11	—
15	Caudal peduncle	6.26	6.30	+ 0.04	—	6.27	—
16	White muscle						
	① Surface layer	5.89	5.93	+ 0.04	—	5.95	—
	② Middle "	5.77	5.87	+ 0.10	—	5.83	—
	③ Deep "	5.77	5.85	+ 0.08	—	5.77	—

新鮮なビンナガマグロについての実験で、魚体各部位の pH 値には可成り差異があり、且、頭部等の肉ではその変動に個体差が著しいことが判つたので、鮮度検査の対象には不適當であることを述べたので、次に之等差異の原因について考察を試みた。

筋肉の pH 値を左右する因子は多くあるが、BATE-SMITH^{9) 10)} によれば、死直後の pH は筋肉中に生成される乳酸に密接な関係があり、従つて生存時及死に至るまでの状態により当然生成量に差が起り得る。又一旦低下した pH は、自家消化又は腐敗により生成されるアンモニア等の塩基により再び上昇を見ることも周知の事実である。唯、魚体各部位の pH 値の変動の原因に就ては既往の文献には殆ど見当らない。吾々は之を新鮮時の変動と、鮮度低下に伴う各部位の変化に別けて研究を進めているが、今回は前者に限定し、後者については、次報にて述べることにした。尙今回は pH に関与する因子中、酸性の要因として乳酸、

塩基性要因として、揮発性塩基について得た測定値より考察を試みた。

〔1〕 各部位肉の pH, 乳酸及揮発性塩基窒素量

供試魚体には、新鮮な No. IV 及 No. V (既出) を使用。測定方法は、pH は前と同様であるが、乳酸は、FRIEDEMANN et al.¹²⁾ 法、揮発性塩基は、検査指針公定法¹³⁾ に従った。その結果は第 5 表の如くである。

Table 5 Variation in pH, lactic acid and volatile basic nitrogen contents of albacore meat examined.

(1) Difference by locality examined.

Part No.	Locality of the sample taken	No. IV Fish			No. V Fish		
		pH	Lactic acid (mg. %)	Volatile basic N (mg. %)	pH	Lactic acid (mg. %)	Volatile basic N (mg. %)
1	Orbital muscle	6.58	367	45.5	6.33	467	22.5
2	Buccinator	6.35	441	33.3	6.24	403	13.9
3	Neck meat	5.93	662	25.9	5.90	888	19.8
4	Muscle around pectoral fin	6.47	612	56.2	6.25	566	21.3
5	White muscle	5.79	1150	27.2	5.81	1220	26.5
12	Dark muscle	5.77	1390	30.5	5.82	907	41.1
13	White muscle	5.83	1720	26.5	5.80	1350	27.2
14	Dark muscle	5.88	1380	25.6	—	—	—
15	Dark muscle	6.26	1030	44.4	—	—	—
16	White muscle	5.77	1562	33.9	—	—	—

(1) 各部位の肉には pH と同様乳酸及揮発性塩基量に可成りの差異が見出された。

(2) 頭部の動眼筋、ホ、肉では体の筋肉に比し乳酸量が著しく少く 1/3~1/4 に過ぎなかつた。クビ肉や胸ビレ基部も低く出ている。

(3) 少数例で未だ原因も判然とはしないが、No. IV 魚の揮発性塩基では正肉が 26~7 mg % で鮮度は比較的良好であつたが、動眼筋では 45.5 mg %, ホ、肉では 33.3 mg % にも達することを見出した (No. V 魚ではむしろ低目に出ている)。この数値は従来一般魚肉等の初期腐敗の限界より越えているものもあることに注目される。尙前述の様にこのマグロでは胸ビレ基部は傷つき易いので、特に局部的な腐敗が起り易いので取扱に注意が肝要であると共に、検査時、過大な測定値を与える原因となる様に思われる。No. 4 魚は之に該当する。

(4) 第 5 表の結果より (pH と乳酸), (pH と揮発性塩基量) 及 (乳酸と揮発性塩基量) の相関々係を求めると、この 2 例では (pH と乳酸) の間に No. IV では $r = -0.94$, No. V では $r = -0.95$ となり、共に 0.1 % 以下の高度の負相関が見られ、他のものでは相関が見出されなかつた。この事実は新鮮時の体の筋肉等では別に事新しくはないが、各部位の肉の pH の変動についても云える事は興味がある。

(5) 一般に筋肉中の乳酸含量は死直前の魚体の疲労状態や乳酸生成の母体たる Glycogen の貯蔵量によることは PATE-SMITH 等により、畜肉で詳細研究されている所であるが、同一魚体で部位別に乳酸量に差異の生ずる原因は、夫々の場所の筋肉の生理的機能の強弱、殊に運動量と関係がある様に思われる。即ち運動を激しく行う胴部の正肉や血合肉では、クビ肉や頭部の筋肉に比べ Energy 代謝に与る Glycolysis が旺盛であつて、漁獲時死に至る迄の激動や苦悶時や死直後に生成される乳酸量の多いことも当然であると推察さ

れる。第5表の数値の開きの傾向が之を物語るものと云えよう。又頭部の筋肉では新鮮時に著量の揮発性塩基が含まれていた場合もあつた点から見ても、体の筋肉とは可成り異つた生理的機能を有することは疑ない所であらう。従つて、かゝる部位の死後変化殊に自家消化や腐敗等の過程に何等かの相違を予想することも不自然であるとは思はれない。之等諸点より pH 検査における試料採取部位としては、頭部等の糞棄個所は不適当で、結局、当初の予期に反し、可食部を中心として再検討すべきであると云う結論に到達した。

〔2〕 各部位肉の pH, 揮発性塩基, 乳酸含量等の変動における個体差

〔1〕にて示した部位別の pH 値の変動に関する因子に対する個体差の問題を検討した。即ち 10 尾(A~J)のビンナガマダロを対象にし、背部正肉、血合肉、肝臓と、夫々一定の場所より採取した試料について〔1〕と同様 pH, 乳酸及揮発性塩基量を測定した。供試魚体は今迄用いた魚と同様夏季一本釣される所謂夏ビンであつて、近海で漁獲される為に一般に鮮度は良いが、殊に(A~E)の5尾は漁獲後、清水に水揚げられるまで、僅々数時間しか経過せず、入手時、未だ完全に硬直状態にあつた。他の(F~J)の5尾も官能的には新鮮と判定されたが、漁獲後の経過時間は不明で、既に硬直融解の時期にあると判定された。正肉の採取部位は第1図の5~7に当る。尚正肉では、試料採取後残部の魚体を4°C以下の冷蔵庫中で一夜貯蔵後、翌日 pH を測定したら、幾分変化が見られたので、同時に乳酸の測定も行つた。得たる結果は第6表に示した通りである。

Table 6 Variation in pH, lactic acid and volatile basic nitrogen contents of fresh albacore meat examined

(2) Variation observed among different individuals

Fish examined	White muscle (Part No. 5 to 7)					Dark muscle		Liver	
	pH		Lactic acid (mg. %)		Volatile basic N (mg. %)	pH	Lactic acid (mg. %)	pH	Lactic acid (mg. %)
	(I)	(II)	(I)	(II)					
A	6.02	5.77	1120	1310	26.6	6.08	338	6.28	258
B	5.78	5.75	1140	1260	24.0	6.00	310	6.17	229
C	5.67	5.65	1200	1390	25.2	6.02	384	6.14	287
D	5.78	5.65	1220	1290	25.2	6.04	381	6.16	263
E	5.80	5.78	1110	1220	24.5	6.10	330	6.15	228
F	5.73	5.76	1200	1320	26.4	5.98	400	6.13	271
G	5.78	5.82	1350	1340	23.1	6.03	499	6.24	238
H	5.79	5.83	1250	1260	25.7	6.07	696	6.27	200
I	5.71	5.82	1360	1350	25.5	5.97	637	6.15	254
J	5.70	5.74	1300	1360	24.7	5.90	631	6.25	330

- Note : 1. (I) indicates the value obtained immediately after sampling.
 2. (II) indicates the value obtained from the sample stored at 4°C for 24 hrs.
 3. Samples A to E were still in rigor mortis when examined.
 4. Samples F to J had already been in resolution of rigor.

(1) 入手時未だ硬直状態にあつた(A~E)の5尾は4°Cで1夜保存後 pH の低下及乳酸の増加が認められた。この事実は解糖作用が進行中であり、腐敗の開始以前であることを明かに裏付けする。之に反し(F~J)は一夜保存後、僅かに pH 値が上昇を来したが乳酸量が変化しなかつた点から、腐敗によるのではなく、むしろ自家消化作用によるアンモニア等の増加に帰すべきであらう。

(2) 血合肉の pH は前と同様稍と高く現われたが、之は揮発性塩基量が若干多いことや乳酸含量が正

肉に比し著しく少いことによると思われる。但し乳酸量は(1)の2例に比べ著しく少かつた。又(A~E)のpHは(F~J)よりも幾分高かつたが、之は乳酸含量で逆の關係が見られることから、(A~E)の正肉の場合と同様、未だ解糖作用が進行中であると考えられる。

(3) 肝臓では(A~E), (F~J)も共に、正肉や血合肉より若干高目のpH値を示した。而もこの2群の間には有意な差は見出せなかつたし、乳酸量も同様有意差は見られなかつた。この事實は肝臓中の乳酸量は死に至るまでの解糖に關係があり、而も筋肉と異り死後解糖作用が微弱であることを示すものである。之等は既に天野等が示唆した見解を支持するものであろう。従つて肝臓は少く共pHによる早期の鮮度判定の対象として不適当であるといえよう。

(4) 第6表の分析結果について(pHと乳酸)、(pHと揮発性塩基)及(乳酸と塩酸性塩基)の相關々係を見たが試料採取直後の(pHと乳酸)では10%以下の危険率で負の相關が見出され、他のものでは相關が認められなかつた。即ちこの事は、既に見た新鮮時の各部のpHは主として乳酸含量に關係があるとの論拠をより確実にすると思われる。

(5) こゝで使用した鮮度は良く、殊に(A~E)の5尾の如きは硬直期にあつた事は既に述べたが、正肉の揮発性塩基が初めより平均25mg%の数値を示したことは注目すべき事實である。この事は先に示した頭部の筋肉等で著しく多かつた例と共に従來の常識では諒解に苦しむが、同時に興味がある。尙之と對照的な結果としては、吾々が以前冬期遠洋で延縄で漁獲せられる冬ビンについて行つた際には、¹⁵⁾ 漁獲直後で10mg%前後、十数日の航海後水揚げした時にも20mg%位であつた事が挙げられる。か様に正肉中の揮発性塩基の多いことが、夏マグロの生理的な特徴か、漁法、漁獲時の状態(苦悶、生死等)或は漁場其他によるかは未だ明かではないので、引續き調べることにしたい。唯、こゝで強調したいことはビンナガマグロ等特定の魚種に限定しても、従来より鮮度の標準尺度とされて來た揮発性塩基の意義について再検討の要がある様に思われる。

(6) 吾々は現在までの研究で、他の生化学的、生理学的なデータより冬マグロと夏マグロの肉質には可成り本質的な相違を予想しているが、上記揮発性塩基量の差も之を支持する1つの根拠とならう。更にこの事はpHに対しても無關係であるとは考えられない。又新鮮時の肉のpHが主に乳酸の消長によると云う観点よりすれば、ELLIOTT等が指摘した如く、之に關する要因の究明がなされなければ筋肉の示すpH値の意義を正しく理解することは出来ないといつて過言ではなからう。

Ⅱ 要 約

1. ガラス電極pH計を用いてpHによる鮮度判定法に關する諸因子就中、魚体鮮度の代表的試料採取部位について研究を行つた。

2. ビンナガマグロでは、極めて新鮮時でも部位により著しいpH値の差異のあることが判つた。而も頭部や胸ビレ基部等の肉はpH測定の対象には不適当であることを見出した。

3. 新鮮時の各部位肉のpH値は乳酸含量に關係があり、鰓根筋やホ、肉等のpHは、体の正肉より高く現われたが、之は乳酸含量が著しく少いためである。尙供試魚体中には之等部位の揮発性塩基量が著しく多い場合のあることを見出された。

4. 夏マグロでは極めて新鮮時殊に死後強直期にある魚体でも、背肉の揮発性塩基が著しく多く平均25mg%に達することを見出した。その理由は引續き研究中ではあるが、冬マグロではかゝる事實が見られなかつた点からも重要且興味ある事である。少く共ビンナガマグロでは揮発性塩基による鮮度判定法が検討を要する段階にあるものと考えられる。

5. pHによる鮮度判定法中特に新鮮時のpHの意義を検討するには死に至るまでと、死直後のpH値を左右する因子殊に乳酸の消長について十分な研究を行うと共に、魚種、漁法、漁獲地、時期、魚群等の

関係についても研究を行うべきであろう。

終に本研究に御指導、御校閲を賜つた遠山祐三博士、試料採取に便宜を頂いた静岡県罐詰協会並に現地における実験に御協力された、内藤正一、下田雄四郎、恒田信郎の諸氏に深謝する。尙本研究の一部は昭和26年度水産科学技術補助金によって実施した。

IV 文 献

- 1) R. HERZNER and O. MANN : *Z. Untersuch. Lebensm.*, **52**, 215 (1926).
- 2) 大島 : 札幌農林報, **19**, 124 (1927).
- 3) 河端 : 1952 年 4 月防腐協議会例会講演.
- 4) E. C. BATE-SMITH : "Adv. in Food Res.", Vol **1**, 1 (1948).
- 5) A. J. WOOD, G. J. SIGURDSSON and W. J. DYER : *J. Fish. Res. Bd. Can.*, **6**, 53, (1942)
- 6) W. J. DYER, G. J. SIGURDSSON and A. J. WOOD : *Food Res.*, **9**, 183, (1944).
- 7) 曾根原, 山本, 森 : 1951 年 5 月 日本水産学会大会講演.
- 8) R. P. ELLIOTT : *Food Res.*, **12**, 87 (1947).
- 9) 山藤, 川崎 : (奥田) "水産化学", p. 345 (昭 6).
- 10) E. C. BATE-SMITH : *Proc. Roy. Soc. London*, B **124**, 136 (1937).
- 11) 山村 : 日水会, **2**, 118, (1933).
- 12) T. E. FRIEDEMANN, M. COTONIO and P. A. SHAFFER : *J. Biol. Chem.*, **73**, 335, (1927).
- 13) "衛生検査指針 III 食品衛生検査指針" (1951 年版) 厚生省編.
- 14) J. TILLMANS and R. OTTO : *Z. Untersuch. Nahr. u. Genussm.*, **47**, 25 (1924).
- 15) 下田, 中島, 天野, 富谷, 木下, 藤巻, 小田切 : 罐壇詰時報, **31**, 27 (1952).

防腐劑の作用機構に關する研究(第I報)

Formaldehyde に對する Cysteine の拮抗現象に就て

山 田 金 次 郎

(東海区水産研究所)

日 本 水 産 學 會 誌

第 十 八 卷 第 五 号 別 刷

昭昭二十七年十一月二十五日發行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries

Vol.18, No.5, Nov. 1952

防腐剤の作用機構に関する研究(第Ⅱ報)*

Formaldehyde に対する Cysteine の拮抗現象に就て

山田 金次郎

(東海区水産研究所)

Studies on the Mechanism of Action of Preservatives—II.

Antagonism of Formaldehyde Action by Cysteine

Kinjiro YAMADA

In the previous paper**, it has been pointed out that the bacteriostatic action of formaldehyde is reversed by cysteine.

This report presents evidences that the reversal of formaldehyde action by cysteine is attributed to the reaction between two substances. The experimental results in support of these evidences are as follows:

(1) It is revealed from the results of azide reaction by means of paperchromatographic technique that thiazolidine-4-carboxylic acid (TCA) is formed in the broth medium to which formaldehyde and cysteine have been previously added (Table 2).

(2) The bacteriostatic action of formaldehyde is reversed strongly by cysteine, but of the other sulhydryl compounds (i.e. thioglycolic acid and ethyl mercaptan) the reversals are not so obvious as the case of cysteine (Fig. 1).

It thus appears that when cysteine is put together with the medium containing formaldehyde, the condensation product (TCA) is formed, and when the other sulhydryl compounds are added to the medium, the addition products are formed.

(3) According as formaldehyde is increased further in amount, nitroprusside reaction disappears from the medium containing cysteine, but does not from the other sulhydryl compounds (Table 3). The amount of free formaldehyde which can be precipitated by methone in the analytical conditions used is decreased in the medium containing formaldehyde by increase of cysteine (Fig. 2).

From the above results it is probably assumed that the reversing trends (Fig. 1) are different according to the affinities between each of three kinds of sulhydryl compounds and formaldehyde.

緒 言

第Ⅰ報に於ては Formaldehyde の静菌作用が Cysteine に依り拮抗されることを明かにした。

抗菌性物質の作用が Cysteine その他の SH 化合物に依つて拮抗される現象は砒素化合物¹⁾、昇汞²⁾、Quinone 化合物³⁾ 及びその他の α , β -不飽和 Ketone 類⁴⁾ に於ても見られる現象であつて, CAVALLITO

* 1952年5月3日受理 東海区水産研究所業績P第85号, (印刷費負担)

** Bul. Japan. Sci. Fish., 17 (6), 161, 1951.

は更に多くの化学構造を異にする抗菌性物質が Cysteine その他の SH 化合物に依り拮抗されることを認め、且この現象が抗菌性物質と SH 化合物との反応性に依るものであることを確認し、抗菌性物質群には SH 基との反応性に依つて菌の生育を阻害する一群の物質が存在することを明かにした。⁵⁻¹²⁾

Formaldehyde が常温に於て Cysteine と反応し Thiazolidine-4-carboxylic acid (TCA) を形成することは既に文献に記載され¹²⁾, RATNER 等¹³⁾ はこの反応速度が酸性より中性に近くなるに従つて増大することを報告し, WADSWORTH 等¹⁴⁾ は Formaldehyde と Cysteine との結合力が他の Amino 酸に比較し強いことを見ている。従つて Formaldehyde の静菌作用が Cysteine により拮抗されることは両物質間の反応性に依るものであることが考え得られる。著者はこの点に関し若干の実験を行い拮抗現象が Formaldehyde と Cysteine との反応性に依るものであることを確認したのでその結果を此処に報告する。

実験及び結果

I. 培地に於ける Formaldehyde と Cysteine の反応生成物に就て

i) TCA の Azide 反応: 供試 TCA は RATNER 等¹³⁾ の方法によつて作製した。則ち Cysteine 塩酸塩 3g を採り之に 36% Formalin 2.5 cc を加え一夜室温に放置する。之に Pyridine 2.5 cc を加え攪拌するときは無色長針状の結晶を析出する。之に純 Alcohol 5 cc を加え結晶を濾過し乾燥する。収量 2.3g。更に熱水にて再結晶を行い、Alcohol で2回洗う。かくして得たる物質は N 量 (Micro-kjeldahl 法) 10.4% (理論値 10.5%), 融点 198°C, 冷水にやや難溶, 温水中に可溶, Nihydrin 反応陽性にして Nitroprusside 反応陰性, その性質は RATNER 等の得たる TCA のそれと合致する。

M/100 沃度液 10 cc に M/50 Na-azide 液 10 cc を加え之に作製せる M/100 TCA 液 2 cc を加えるときは直ちに脱色し澱粉液を加えるも青色を呈しない。Na-azide 沃度液 (1.5% Na-azide, 0.05M 沃度液) を指示薬とし, 0.07% Ammonia 飽和石炭酸溶液を展開剤として使用し, Paper-chromatograph 法で 1.0% TCA 液を展開するときは R_f 0.69 の位置に白色の斑点を生ずる。尙使用濾紙は東洋濾紙の No. 2 であつて, 展開時間は室温に於て 5~6 時間であつた。

ii) 緩衝液に於ける TCA の形成: i に於て TCA が Na-azide に依り検出し得ることが明かになつたので, 静菌試験と同程度の濃度の Formaldehyde 緩衝液に Cysteine を加えた際 TCA が検出し得るや否やを調べた。則ち MICHAELIS の磷酸緩衝液 (pH 7.0) 10 cc を採り之に 0.094% Formaldehyde 溶液^{*}を 0.50 cc 加え更に 1.0% 塩酸 Cysteine 溶液を 0.10 cc より 1.00 cc 迄添加し 18 時間, 30°C に放置した。全操作は総て無菌的に行つた。放置後 Paper-chromatograph 法により Na-azide 沃度液を指示薬とし 0.07% Ammonia 飽和石炭酸を展開剤として生成物を分離した結果は第 1 表に示す如くである。この結果

Table 1. Formation of thiazolidine-4-carboxylic acid (TCA) in buffer solution.

Formaldehyde added	Cysteine added	R _f value	
		0.43 (Cysteine)	0.69 (TCA)
0 cc	0.10 cc	+	—
0.50	0.10	—	+
0.50	0.20	—	+
0.50	0.30	—	+
0.50	0.40	+	+
0.50	0.50	+	+

* 本報に於ける Formaldehyde の定量は沃度法に依つて行つた。

0.50	0.6	+	+
0.50	0.70	+	+
0.50	0.80	+	+
0.50	0.90	+	+
0.50	1.00	+	+

より塩酸 Cysteine の添加量が僅か 0.10 cc (添加 Formaldehyde に対する Mol 比 2:1) に於ても明かに TCA が検出し得ることが判る。尙塩酸 Cysteine の添加量が 0.40 cc (添加 Formaldehyde に対する Mol 比 1:2) 以上のとき Cysteine (Rf 0.43) が検出し得られるのは, Formaldehyde と Cysteine との反応系に於て過剰の Cysteine が存在し, Cysteine も亦 Azide 反応を呈する為である。¹⁵⁾

iii) 肉汁培地に於ける TCA の形成: ii の緩衝液のかわりに肉汁培地を使用して同様な方法で TCA が検出し得るや否やを調べた。則ち肉汁培地 (武田ペプトン 10 g, ミクニ肉エキス 10 g, 食塩 5 g, 水 1 l) 10 cc に 0.094% Formaldehyde 溶液を 0.50 cc 加え, 更に 1.0% 塩酸 Cysteine 溶液を 0.10 cc より 1.00 cc 迄添加し, 実験 ii と同様の方法に依り TCA の検出を行つた。その結果は第 2 表に示す如くである。第 2 表より Formaldehyde に対し当量以下の Cysteine 添加 (0.10 cc) に於ても, 第 1 表と同様 TCA

Table 2. Formation of thiazolidine-4-carboxylic acid (TCA) in broth medium.

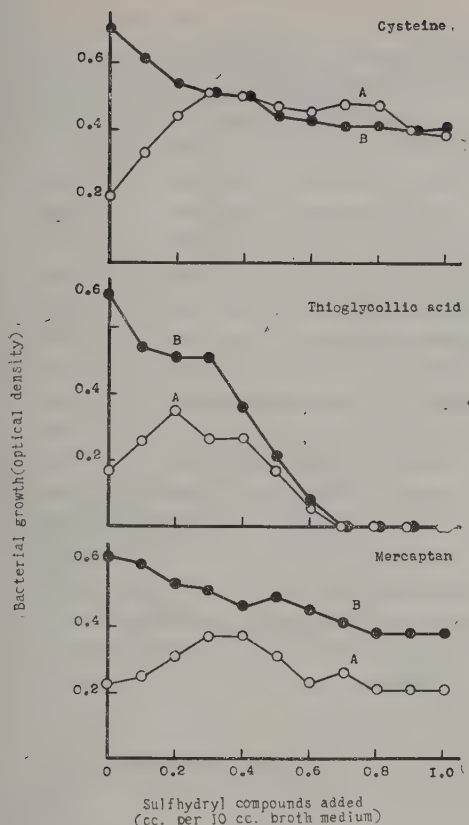
Formaldehyde added	Cysteine added	Rf value	
		0.43 (Cysteine)	0.69 (TCA)
0 cc	0.10 cc	+	—
0.50	0.10	—	+
0.50	0.20	—	+
0.50	0.30	—	+
0.50	0.40	—	+
0.50	0.50	+	+
0.50	0.60	+	+
0.50	0.70	+	+
0.50	0.80	+	+
0.50	0.90	+	+
0.50	1.00	+	+

が検出され得ることが判る。尙肉汁培地そのものは使用条件下で Na-azide 反応により検出し得る物質を含まなかつた。

II. Sulfhydryl 化合物の拮抗力の相異

肉汁培地 10 cc に 0.095% Formaldehyde 溶液 0.50 cc を加え, 之に 1.0% SH 化合物を 0.10 cc より 1.00 cc 迄無菌的に添加し, 継代培養せる大腸菌を—白金耳接種し 30°C, 18 時間培養後に菌の生育を比濁法に依つて測定した。使用した SH 化合物は塩酸 Cysteine (武田), Thioglycolic acid (武田), Mercaptan (武田) である。尙塩酸 Cysteine, Thioglycolic acid は 1.0% 水溶液を 20 分間蒸気殺菌* したものを使用し, Mercaptan は無菌的に殺菌水に添加し 1.0% 水溶液を作製した。得られた結果は第 1 図の如くであつて, 塩酸 Cysteine の添加量が 0.30 cc (添加 Formaldehyde に対する Mol 比 1:1) 以上では

* 塩酸 Cysteine と Thioglycolic acid の力価は 20 分蒸気殺菌により変化しないことを Ferricyanide 法¹⁷⁾ により確めた。



A: Growth curve in the broth medium containing formaldehyde.
B: Growth curve in the broth medium not containing formaldehyde

Fig. 1. Effect of sulphydryl compounds on the bacteriostatic action of formaldehyde.

は Nitroprusside 反応が消滅する Cysteine 対 Formaldehyde の Mol 比は緩衝液で 1:1, 肉汁培地で 1:2 であるに反し, Thioglycollic acid 及び Mercaptan の場合には Mol 比が夫々 1:6, 1:4 に於ても反応は消滅しない。

ii) Formaldehyde-Methone の生成: 磷酸緩衝液又は肉汁培地 40 cc に 0.092% Formaldehyde 溶液 2 cc を加え, 之に 1.0% 塩酸 Cysteine, Mercaptan 水溶液を 0.50 cc より 2.50 cc 迄添加した。全操作は無菌的に行つた。30°C, 18 時間放置後 4.0% Methone アルコール溶液を 5 cc 加え更に 4 時間室温に放置後生成せる Formaldehyde-Methone の結晶を Gooch 培地に集め, 蒸留水で洗い乾燥後秤量して “Free Formaldehyde”^{*} 量を定量した。その結果は第 2 図の如くであつて, この結果より Cysteine の場合には緩衝液に於ても又肉汁培地に於ても “Free Formaldehyde” は塩酸 Cysteine の添加

菌の生育に対する Formaldehyde の影響が消滅し, Cysteine は明瞭に Formaldehyde と拮抗する。之に反し Thioglycollic acid 及び Mercaptan は Formaldehyde 添加培地に於て或る濃度, 則ち Thioglycollic acid の場合には 0.20 cc (Mol 比 1:1), Mercaptan の場合には 0.30—0.40 cc (Mol 比 1:3—4) を境として菌の生育は増加より減少の方向をとるものの如くであるが, その生育曲線は, Formaldehyde 無添加生育曲線と交叉せず Cysteine の場合程その拮抗現象は明瞭でない。

Ⅲ. Formaldehyde と Sulphydryl 化合物との結合力

i) Nitroprusside 反応: 磷酸緩衝液又は肉汁培地 10 cc に 10% 塩酸 Cysteine, Thioglycollic acid, Mercaptan 水溶液を 0.50 cc 加え, 之に 0.92% Formaldehyde 溶液を 0.10 cc より 1.00 cc 迄添加し全操作は無菌的に行つた。30°C, 18 時間放置後に 10% 苛性ソーダ 0.50 cc, 0.5% Nitroprusside 溶液 3 滴を加え, Nitroprusside 反応を調べた結果は第 3 表に示す如くである。この結果より Cysteine の場合は緩衝液に於て 0.10 cc, 培地に於て 0.20 cc の Formaldehyde の添加により Nitroprusside 反応が消滅するも, Thioglycollic acid 及び Mercaptan の場合には 1.00 cc の添加量に於ても反応が消滅しないことが判る。則ち Cysteine の場合に

* 定量条件下で Methone と結合し得る Formaldehyde を云ふ。¹⁴⁾

Table 3. Nitroprusside tests for the buffer solution and the broth medium containing sulfhydryl compounds in the presence of excess of formaldehyde.

Formaldehyde added	Sulfhydryl compounds					
	In buffer solution			In broth medium		
	Cysteine	Thioglycollic acid	Mercaptan	Cysteine	Thioglycollic acid	Mercaptan
0 cc	++	+++	+++	++	+++	+++
0.10	—	+++	+++	+	+++	+++
0.20	—	+++	+++	—	+++	+++
0.30	—	+++	+++	—	+++	+++
0.40	—	+++	+++	—	+++	+++
0.50	—	+++	+++	—	+++	+++
0.60	—	+++	+++	—	+++	+++
0.70	—	+++	+++	—	+++	+++
0.80	—	+++	+++	—	+++	+++
0.90	—	+++	+++	—	+++	+++
1.00	—	+++	+++	—	+++	+++

Nitroprusside test was slightly positive (+) in the used medium not treated with sulfhydryl compounds and formaldehyde.

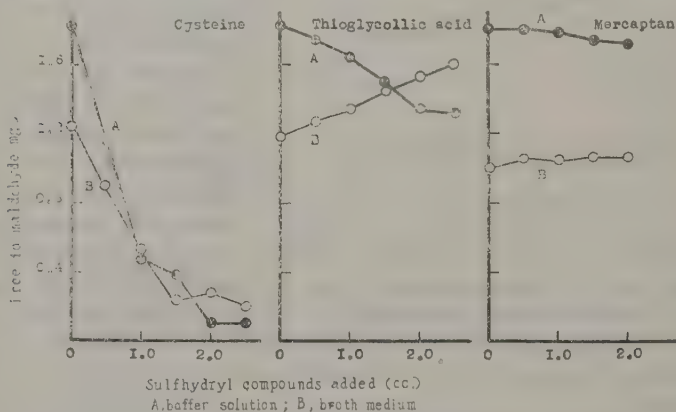


Fig. 2. Reactions of sulfhydryl compounds to formaldehyde in buffer solution and broth medium.

量の増大に伴つて減少することが判る。一方 Thioglycollic acid, Mercaptan は緩衝液に於てその添加量の増大に伴い、"Free Formaldehyde" が或る程度減少するが、肉汁培地に於ては逆に増加する。この傾向は Thioglycollic acid に於て著しい。このことは培地に両物質と反応する物質が存在し、為に Cysteine と異つた結果を示すものであろう。この点に関しては更に研究を行う必要がある。

考 察

RATNER 等¹³⁾ は Formaldehyde と Cysteine との反応に於て Formaldehyde が先づ Cysteine の SH 基と結合して附加物を形成し、次に縮合作用に依り TCA が形成され、しかもその反応速度は中性に於て速かであることを報告している。従つて Formaldehyde の静菌作用に対する Cysteine の拮抗現象が両物質間の反応性に基くものとすれば、菌培地に Formaldehyde と Cysteine とを加えた場合、Formaldehyde と Cysteine との附加物ではなく、脱水物たる TCA の形成が考え得られる。よつて著者は先づ RATNER 等の方法に依り TCA を作製し、この物質が Na-azide による沃度の酸化に対し触媒作用を有することを認め、Paper-chromatograph 法によりその R_f を確定し、次で同法により菌培地に Formaldehyde と Cysteine とを加えた場合 TCA が形成されることを確認した(第2表)。

SH 化合物は Aldehyde 類と反応して脱水物又は附加物を形成する。Cysteine 又は Pseudo 形-Thiourea HS·C(NH₂):NH の如き SH 基に隣接して遊離 Amino 基を有している物質は脱水物を形成し、Thioglycollic acid の如き遊離 Amino 基を有していない物質は単に附加物を形成する。¹²⁾¹⁶⁾ 従つて Formaldehyde と Cysteine との拮抗作用が脱水物たる TCA の形成によるものであるとすれば、附加物を形成する Thioglycollic acid 又は形成すると考えられる Mercaptan を Formaldehyde 添加培地に加えるときは、Cysteine と異つた菌の生育曲線が得られることが考えられる。このことは第1図によつて確認し得た。則ち Cysteine は明瞭に Formaldehyde に拮抗するに対し、Thioglycollic acid 及び Mercaptan に於ては明瞭な拮抗作用を認めることが出来なかつた。

この現象は脱水物たる TCA が Nitroprusside 反応を呈せず、附加物たる Formaldehyde-Thioglycollic acid が容易にもとの二成分に解離し Nitroprusside 反応を呈することより、¹²⁾¹⁵⁾ Formaldehyde と SH 化合物間の結合力の相異によるものと考え得られる。よつて Nitroprusside 反応並に“Free Formaldehyde”量より Formaldehyde と SH 化合物との結合力の強さを調べ、この現象が両物質間の結合力の相異によることを確めた(第3表、第2図)。この関係は第2図の結果より緩衝液に於ける添加 SH 化合物の Mol

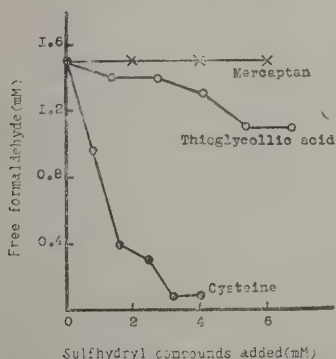
濃度と“Free Formaldehyde”量とを対比せる第3図と、SH 化合物の拮抗力を調べた第1図とを比較することより一層明瞭となる。則ち第3図より Cysteine の Formaldehyde に対する結合力の強さが Thioglycollic acid 並に Mercaptan のそれより強いことは、Formaldehyde に対する SH 化合物の拮抗作用(第1図)に於て、Cysteine が明瞭に Formaldehyde に対し拮抗するに対し、Thioglycollic acid, Mercaptan の拮抗力が明瞭でないことを説明し得る。

以上述べた結果によつて、Formaldehyde の静菌作用に対する Cysteine の拮抗現象は両物質間の反応性によるものであると結論することが出来る。

終りに臨み御指導並に御助言を賜つた右田正男博士、鉄本総吾博士及び天野慶之氏に深謝の意を表する。

文 献

Fig. 3. Quantitative relations between free formaldehyde and sulfhydryl compounds when added in buffer solution.



- 1) VUEGTLIN, C., DYER, H. A. & LEONARD, C. S. : *Pub. Health Rept.*, 38, 1882 (1923).
- 2) FILDES, P. : *Brit. J. Exp. Path.*, 21, 67 (1940).
- 3) 林 : 薬学, 4, 60 (1950).

- 4) GEIGER, W. B. & CONN, J. E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 112 (1945).
- 5) CAVALLITO, C. J. & FAILEY, J. H. : *Science*, **100**, 390 (1944).
- 6) CAVALLITO, C. J., BAILEY, J. H., HASKELL, T. H., MCCORMICK, J. R. & WARNER, W. F. : *J. Bact.*, **50**, 61 (1945).
- 7) CAVALLITO, C. J. & HASKELL, T. H. : *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1991 (1945).
- 8) BAILEY, J. H. & CAVALLITO, C. J. : *J. Bact.*, **51**, 592 (1946).
- 9) CAVALLITO, C. J. : *J. Biol. Chem.*, **164**, 29 (1946).
- 10) KLIMEK, J. W., CAVALLITO, C. J. & BAILEY, J. H. : *J. Bact.*, **55**, 139 (1948).
- 11) BAILEY, J. H. & CAVALLITO, C. J. : *J. Bact.*, **55**, 175 (1943).
- 12) SCHUBERT, M. P. : *J. Biol. Chem.*, **114**, 341 (1936).
- 13) RATNER, S. & CLARKE, H. T. : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 200 (1937).
- 14) WADSWORTH, A. & PANGBORN, M. C. : *J. Biol. Chem.*, **116**, 423 (1936).
- 15) CHARGAFF, E., LEVINE, C. & GREEN, C. : *J. Biol. Chem.*, **175**, 67 (1948).
- 16) SCHUBERT, M. P. : *J. Biol. Chem.*, **111**, 671 (1935).
- 17) 森, 泰 : 日水誌, **15**, 407 (1949).

アサリ、ハマグリ の棲息密度と生長との関係、 並びに相互間の影響について

相 良 順 一 郎

(東海区水産研究所)

On the Relationship between Population Density and Growth of
the Clams, *Venerupis semidecussata* and *Meretrix meretrix lusoria*,
with the Interactive Influence upon their Growth

Jun' ichiro SAGARA

This experiment was designed to find out the relationship between population density and growth of *Venerupis semidecussata* and *Meretrix meretrix lusoria* and the interactive influence upon their growth. Because in the cultivation of clam it very often occurs that one species of clams would propagate in a mass over an area, sharing it with some others, regardless which species one intends to cultivate.

The clams employed in the experiment were marked with a hole on the shell by drilling and reared in wire baskets for 113 days during May to August 1951. The basket, furnished with brass net of 1 mm. mesh for the walls, and iron plate for the top and the bottom, was approximately 21 cm. in height and 30×60.5 cm. in width which was divided into two compartments about 30 cm. square each, to facilitate handling of the samples. After burying the baskets for about 9 cm. deep at a clam culturing ground located on the eastern coast of Tokyo Bay, the samples were planted in group by species, using a room of the baskets for each group.

Proper consideration was taken for the essential factors of the experiment, such as species and size of the samples, except the density, to make them equivalent so that the growth rate can be compared among the samples reared under the simple specific composition at the different densities. For observation of the interactive influence upon the growth, the samples of different sizes and species were reared at the same ratio of density. Close attention was paid to keep the sample at a constant density designed for the purposes of the experiment by replacing dead samples with living ones and eliminating young shells stolen in the area from outside whenever they were found there.

By computing an average increase of the shell length and the body weight per day during the period, goodness of fit for population density was tested. The results obtained are as follows :

I. Among three groups of a small form of *Venerupis* (L. 20-21 mm.) which had been reared at the density of 10, 20 and 40 individuals for each group, no significant difference

in their growth was observed (Tables 1 & 2). In addition, one of two groups of small *Venerupis*, 20 pieces each, was kept together with 20 pieces of large *Venerupis* (L. 30-31 mm.) and the other group with 20 large *Meretrix* (L. 30-31 mm.). When these small forms of *Venerupis* were compared with another 20 pieces of small *Venerupis* which were reared independently, no difference was found in the growth between the small *Venerupis* kept with the large *Venerupis* and the independent small *Venerupis*. However, the small *Venerupis* kept with the large *Meretrix* has grown better than the independent small *Venerupis*. Nothing has yet been found as to the causes of such an unexpected results (Tables 9 & 10).

II. In case of large *Venerupis* (L. 30-31 mm.) a significant difference in their growth was noted between one group of 20 pieces and the other of 40 pieces, each group reared independently.

The fact seems to reveal that the increase of density is seriously detrimental to the growth of large *Venerupis*.

One of two groups of large *Venerupis* was concurrently reared with small *Venerupis*, and the other with large *Meretrix* at the density of 20 plus 20. When compared with the third group of 20 large *Venerupis* reared independently, concurrent habitation of the different samples proved to cause ill effect upon the growth of large *Venerupis* (Tables 7 & 8).

III. Within the range of density varying 5: 10: 20: 40 individuals of the large *Meretrix* (L. 30~31 mm.), there existed no significant difference of the growth (Tables 3 & 4). And again, large *Meretrix* grew without being affected by concurrence of small *Venerupis*. However, it did not grow so well when lived along with large *Venerupis* as it did in the case with small *Venerupis* (Tables 5 & 6).

IV. Comparative observations of large *Meretrix*, the large form and the small form of *Venerupis* each of which group had been cultured, either independently or concurrently with different, species and/or size, of the samples presented a significant difference among their growth. However, difference of species and size of the concurrent samples seemed to be no significant (Tables 11-16).

The interaction between large *Venerupis* and large *Meretrix* was significant in respect of the length increase as well as the weight increase (Tables 13 & 14). And none of these groups grew so well when lived in association with the others as they did in free habitation from the others. The interaction was significantly observed in the weight increase under concurrent habitation of the small form and the large form of *Venerupis* (Table 12), and in the length increase in concurrence of small *Venerupis* and large *Meretrix* (Table 15).

ある二枚貝が一つの漁場に養殖されている状態を見ると、一種が単一的に存在することは稀で、目的種に他種が混入して一個の群聚を形成している。この場合、これ等諸種の貝類の生長過程に於ける相互間の影響を分析すべく、先ずアサリとハマグリ両者の場合を取り上げ、棲息密度と生長との関係並びに相互間の影響を最も単純な条件のもとに調べたので、ここにその結果を報告する。報告に先だち、懇篤なる御指導を戴いた前所、岩田清二両博士、並びに統計的分析に懇切なる御教示を戴いた田中昌一技官に、又実験施設の設備管理等に多大の御協力を戴いた伊藤良信、加納嘉市、安藤泰子の諸氏に対し、茲に謹んで感謝の意を表する。

方 法

アサリ(殻長 20~21 mm, 30~31 mm), ハマグリ(殻長 30~31 mm)を網目 1 mm 目の金網を周囲に張り、上下を鉄板とした底面積 1 尺×2 尺、高さ 7 寸の金網籠に入れ、養殖場に埋設した。籠は中仕切りで半分即ち、底面積 1 尺×1 尺に仕切られ、籠全体を約 3 寸程砂の中に埋めてから後述の様に両種を大小別々に、又種々組合せて収容した。実験を行つたのは千葉県浦安地先の通称鳥棒である。実験期間は昭和 26 年 5 月 8 日から同年 8 月 31 日まで 113 日間、その間 7 月 17, 18 日の両日中間測定を行つた。予め、供試貝一個ずつ全部にドリルで貝殻に浅い穴を掘つて標識とし、貝の殻長、殻高、殻巾を $1/30$ mm 副尺つきキャリパーで計り、全重量を感量 100 mg の天秤で秤量した。取り揚げてから同様に計測をして各個体毎に取り揚げ時の測定値から投入時の測定値を差引いた増加量を飼育全日数(113 日間)で割つて、各一個、平均一日間の殻長、重量の増加量の数値を求め、その数値を以つて棲息密度と生長の比較基準(単位 u, mg)とし後述の検定を行つた。

飼重量の測定に於いては、供試貝を海水を入れたバットの中で砂等を吐かせてから殻表面の水分を拭きとり秤量したので、殻内の水分を含んだ測定値である。又大潮毎に(毎月 2 回)現場に行き、貝の斃死のため棲息密度に変化があつた場合には、斃死した貝とは同じ大きさの生貝を入れて密度を一定に保つた。実験期間中、1 mm 目の金網を通つて籠内に入つてきた、又籠内に自然に沈着した稚貝が生長した場合には、それ等の貝は取り除く様にした。実験地はアサリ、ハマグリとの混在する場所である。

実 験 結 果

I. 同一種類の単位面積(1 尺×1 尺)当り、棲息密度の差による生長度の比較

- a. アサリ小(殻長 20~21 mm)を 10, 20, 40 個と密度の差をつくつて金網籠に投入して得られた夫々の生長度の分析結果は 1, 2 表の通りである。

Tables 1 and 2. Analysis of growth variance of small *Venerupis* owing to different density
Density : 10 : 20 : 40 individuals
Area used : 30 square mm. approx.

1. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	1395.05	697.53	2.47
Within class variation	63	17765.79	282.00	
Total	65	19160.84		

2. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	341.37	170.69	2.88
Within class variation	62	3677.92	59.32	
Total	64	4019.29		

1 表の殻長の増加に於ける分散比は 2.47, 2 表の重量の増加に於ける分散比は 2.88 となり、ともに F-分布表の 5 %の値 3.14, 3.15 より小さいので、5 %の危険率では等平均の帰無仮設は棄てられない。従つて殻長、重量の増加ともに、密度の差には有意な差が認められない。

猶、完全に追跡し得た殻長、重量の測定資料の内、THOMPSON の棄却検定法を利用して偶然の変動と看做されぬ測定値は棄却した。以下の各表についても同様である。又密度 5 個の組もつくつて置いたが、7 月 6 日、金網籠が破損し貝が流失した為、検定を行うことが出来なかつた。

- b. アサリ大 (殻長 30~31 mm) を 5, 10, 20, 40 個と密度の差をつくつて金網籠に投入したが、密度 5, 10 個の組が同じく 7 月 6 日流失したため、密度 20, 40 個の二つの標本平均の比較を行つて得られた結果は次の通りである。

殻長の増加に於いて $F_0 = \frac{(\bar{x} - \bar{y})^2}{w^2} \left(\frac{MN}{M+N} \right)$, $n_1=1, n_2=M+N-2$ の式を用つて、 $F_0=7.83$ を得た。 F -分布表の 1 % の値は 7.19 であるので有意な差が認められる。

重量の増加に於いては、母分散が同一であるとの帰無仮設が 5 % の危険率で棄てられたため、平均値の比較は行わなかつた。

- c. ハマグリ大 (殻長 30~31 mm) を 5, 10, 20, 40 個と密度の差をつくつて金網籠に投入して得られた夫々の生長度の分析結果は、3, 4 表の通りである。

Tables 3 and 4. Analysis of growth variance of large *Meretrix* owing to different density
Density : 5 : 10 : 20 : 40 individuals
Area used : 30 square mm. approx.

3. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	3	593.19	197.73	0.99
Within class variation	57	11431.11	200.55	
Total	60	12024.30		

4. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	3	872.09	290.70	1.89
Within class variation	56	8599.79	153.57	
Total	59	9471.88		

3 表の殻長の増加に於ける分散比は 0.99, 4 表の重量のそれは、1.89 で、ともに 5 % の値 2.78 より小さいので、アサリ小の場合と同様に密度の差に有意性が認められぬ。

II ある種類の単純相の生長増加と、これに他種類を加えた混合相に於けるその種類の生長増加との比較

- a. ハマグリ大 20 個の単純相の生長増加と、ハマグリ大 20 個にアサリ大、小各 20 個を加えた時の混合相のハマグリ大各 20 個との生長増加を比較して得られた分析結果は 5, 6 表の通りである。

5 表に於いては、5 % 以下の、6 表に於いては 1 % 以下の危険率で有意性が認められる。今ハマグリ単純相の結果を A, アサリ大との混合相のハマグリの結果を B, アサリ小との混合相のハマグリの結果を C として、更に A, B, C 間の変動を分析すると、殻長、重量の増加ともに、A と B, B と C との間には有意な差が認められるが、A と C との間には差が認められぬ。A の平均値は 66.5 μ , 51.3 mg, B のそれは 56.1 μ , 31.1 mg, C のそれは 65.9 μ , 46.6 mg である。即ち、ハマグリ大はアサリ大と混在すると、その生長が悪くなるが、アサリ小と混在しても、影響を受けない。

Tables 5 and 6. Analysis of growth variance between independent group of *Meretrix* and two concurrent groups of *Meretrix* lived with either small *Venerupis* or large *Venerupis*
Density : 20 : (20+20) : (20+20)
Area used : 30 square mm. approx.

5. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	1279.52	639.76	4.20 *
Within class variation	53	8067.73	152.22	
Total	55	9347.25		

6. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	3921.56	1960.78	18.02 **
Within class variation	50	5441.72	108.83	
Total	52	9363.28		

*.....indicates significance under 5 %

**.....indicates significance under 1 %

- b. アサリ大 20 個の単純相の生長増加と、アサリ大 20 個にハマグリ大、アサリ小各 20 個を加えた時の混合相のアサリ大各 20 個との生長増加を比較して得られた分析結果は、7, 8 表の通りである。

Tables 7 and 8. Analysis of growth variance between independent group of large *Venerupis* and two concurrent group of large *Venerupis* lived with either large *Meretrix* or small *Venerupis*
Density : 20 : (20+20) : (20+20)
Area used : 30 square mm. approx.

7. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	4181.23	2090.62	14.52 **
Within class variation	4	7056.32	144.10	
Total	51	11237.55		

8. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	3153.15	1576.58	20.92 **
Within class variation	51	3842.94	75.35	
Total	53	6996.09		

For ** see footnote of Tables 5 and 6.

- 7; 8 表ともに、1 % 以下の危険率で有意な差が認められる。今アサリ大の単純相の結果を A₁、ハマグリ

大との混合相のアサリ大の結果を B_1 , アサリ小との混合相のアサリ大の結果を C_1 として, 更に A_1 , B_1 , C_1 間の変動を分析すると, 殻長, 重量ともに, A_1 と B_1 , A_1 と C_1 との間には有意な差が認められるが, B_1 と C_1 の間には有意な差が認められない。 A_1 の平均値は 38.4 μ , 32.3 mg , P_1 のそれは 16.1 μ , 13.9 mg , C_1 のそれは 25.7 μ , 19.3 mg である。即ち, アサリ大はハマグリ大, アサリ小のどちらと混在しても, 単純相の場合よりその生長が悪くなる。

c. アサリ小 20 個の単純相の生長増加と, アサリ小 20 個にアサリ大 20 個, ハマグリ大 20 個を加えた時の混合相のアサリ小各 20 個との生長増加を比較して得られた分析結果は, 9, 10 表の通りである。

Tables 9 and 10. Analysis of growth variance between independent group of small *Venerupis* and two concurrent groups of small *Venerupis* lived with either large *Venerupis* or large *Meretrix*

Density : 20 : (20+20) : (20+20)

Area used : 30 square mm. approx.

9. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	4471.25	2235.63	9.35 **
Within class variation	52	12427.38	238.99	
Total	54	16898.63		

10. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Between class variation	2	685.75	342.88	6.44 **
Within class variation	51	2715.60	53.25	
Total	53	3401.35		

For ** see footnote of Tables 5 and 6.

9, 10 表ともに, 1%以下の危険率で有意な差が認められる。今, アサリ小の単純相の結果を A_2 , アサリ大, ハマグリ大との夫々の混合相の時のアサリ小の結果を B_2 , C_2 とすると, 殻長, 重量の増加ともに, A_2 と C_2 , P_2 と C_2 との間には有意な差が認められるが, A_2 と B_2 との間には有意な差が認められぬ。 A_2 の平均値は 64.8 μ , 25.4 mg , P_2 のそれは 65.8 μ , 25.0 mg , C_2 のそれは 84.8 μ , 33.0 mg である。即ち, アサリ小はアサリ大と混在してもその生長は影響を受けないが, ハマグリ大と混在すると生長が良くなっている。

II. アサリ大と小の間, 並びにアサリ大, 小とハマグリ大との間の相互影響

a. アサリ大と小の間の相互影響

アサリの大と小各 40 個の単独の組と大, 小各 20 個を混在させた計 40 個の混合の組の三組とを用いて, 大 20 個に大 20 個を加えた時, 小 20 個を加えた時, 及び小 20 個に大 20 個を加えた時, 小 20 個を加えた時と四通りに考えて乱塊法を適用した。かくして主効果, 交互作用を分析した結果は 11, 12 表の通りである。猶この計算を簡単にするため, アサリ大 40, 20 個, アサリ小 20, 40 個の各組の中から乱数表

を使つて, random sampling を行い, 各組の数を等しくした*. 以下の各表についても同様である

Tables 11 and 12. Analysis of growth variance between small *Venerupis* and large *Venerupis* owing to interactive influence

Density : 40 : (20+20) : 40

Area used : 30 square mm. approx.

11. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Basic species	1	35848.43	35848.43	156.56 **
Concurrent species	1	219.64	219.64	0.96
Interaction	1	572.54	572.54	2.50
Error	72	16486.79	228.98	
Total	75	53127.40		

12. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Basic species	1	794.26	794.26	11.67 **
Concurrent species	1	5.77	5.77	0.08
Interaction	1	401.34	401.34	5.90 *
Error	64	4355.34	68.05	
Total	67	5556.71		

For * and ** footnote of Tables 5 and 6.

11 表の殻長増加に於いて, 種類, この場合はアサリの大と小の生長には有意な差が認められるが, 加えたアサリの大と小による差は有意でない。又, 交互作用にも有意性が認められない。12 表の重量の増加に於いては, 交互作用と種類に有意性が認められる。

b. アサリ大とハマグリ大の間の相互影響

アサリ大とハマグリ大の主効果, 交互作用の分析結果は, 13, 14 表の通りである。

Tables 13 and 14. Analysis of growth variance between large *Venerupis* and large *Meretrix* owing to interactive influence

Density : 40 : (20+20) : 40

Area used : 30 square mm. approx.

13. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Basic species	1	20705.55	20705.55	192.31 **
Concurrent species	1	286.89	286.89	2.66
Interaction	1	1704.54	1704.54	15.83 **
Error	56	6029.45	107.67	
Total	59	28726.43		

*) 増山元三郎 : “実験計画法大要” 23 頁参照。

14. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Basic species	1	6392.30	6392.30	107.24 **
Concurrent species	1	24.36	24.36	0.41
Interaction	1	1843.93	1843.93	30.93 **
Error	64	3815.28	59.61	
Total	67	12075.87		

For ** see footnote of Tables 5 and 6.

殻長、重量の増加とともに、加えたアサリ大とハマグリ大による差は有意でないが、アサリ大とハマグリ大の成長には、又両者の交互作用には有意性が認められる。

c. アサリ小とハマグリ大の間の相互影響

アサリ小とハマグリ大の主効果、交互作用の分析結果は、15, 16 表の通りである。

Tables 15 and 16. Analysis of growth variance between small *Venerupis* and large *Meretrix* owing to interactive influence

Density : 40 : (20+20) : 40

Area used : 30 square mm. approx.

15. Increase of Shell Length

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Basic species	1	5053.39	5053.36	30.05 **
Concurrent species	1	63.67	63.67	0.38
Interaction	1	1495.30	1495.30	8.89 **
Error	64	10763.93	168.19	
Total	67	17376.29		

16. Increase of Body Weight

Source of variation	Degrees of freedom	Sum of squares	Mean square	"F" value
Basic species	1	2886.38	2886.38	41.02 **
Concurrent species	1	4.73	4.37	0.07
Interaction	1	139.82	139.82	1.99
Error	60	4222.31	70.37	
Total	63	7253.24		

For ** see footnote of Tables 5 and 6.

15 表に於いては、アサリ小とハマグリ大の生長に、又交互作用に有意性が認められ、16 表に於いては交互作用は有意でないが、両者の生長には有意な差がみとめられる。加えたアサリ小とハマグリ大による差は殻長、重量ともに認められない。

考察、並びに結論

上記の結果を総合すると、アサリ小は底面積 1 尺×1 尺の中に密度 10~40 個の範囲内では、密度の差によつて、その生長は影響を受けない様に思われる (1, 2 表)。之に反してアサリ大は、20 個と 40 個の密度の比較でその生長に差がみられるので、密度の差がその生長に影響したものと思われる。

ハマグリ大はアサリ小と同じく、5~40 個の密度の範囲内では、密度の差によつて、その生長は影響を受けない様に思われる (3, 4 表)。

又、ハマグリ大はアサリ大と混在すると、ハマグリ大、単独の場合よりその生長が悪くなるが、それがアサリ小と混在しても、その生長に影響を受けない (5, 6 表)。但しこゝに比較した三つの場合のハマグリ大の密度は、単独の場合 20 個、他の二つの場合の密度は、アサリ大、小を加えることによつて密度 40 個となつて、密度が異つているので、アサリ大、小を加えるという要因の中に、密度の影響も加わつてゐるわけである。

之に対してアサリ大は、同様に密度が異つているが、アサリ小、ハマグリ大のどちらとも混在しても、その生長は悪くなる様に思われる (7, 8 表)。

アサリ小の場合は、アサリ大と混在しても、その生長は影響を受けないが、ハマグリ大と混在すると、その生長が良くなつてゐる (9, 10 表)。この原因については不明であるので、今後の実験で明らかにしたい。

次に相互影響を調べた 11~16 表の結果からは、種類、即ちアサリ大、小、ハマグリ大の夫々の生長には有意な差が認められるが、加えた種類による差は有意でない。交互作用はアサリ大とハマグリ大の場合は殻長、重量の増加ともに有意性が認められ、混在することによつて、両者は互いに単独の場合よりその生長が悪くなつてゐる。次にアサリ大とアサリ小の場合は重量の増加に於いてのみ、アサリ小とハマグリ大の場合は殻長の増加に於いてのみ、交互作用が有意である。

以上いずれにしても、今回の小規模な model 実験の結果を以つて、増殖技術云々は出来ないものであるが得られた結果を報告し参考に供する次第である。

文 献

- 1) 藤森三郎：“有明海干潟利用研究報告”，福岡水試，PP. 1~715, (1929).
- 2) 川村多実二：“動物群聚研究法”，生物学実験法講座，6，pp. 1~70. (1938).
- 3) 増山元三郎：“実験計画法大要”，3 版，学術図書，東京 pp. 10~33. (1949).
増山元三郎：“少数例の纏め方と実験計画の立て方”，再版，河出書房，東京，pp. 18~22, 36~40. (1949).
- 4) 内 藤 新 吾：“蜾蜍の成長度”，千葉水試内湾分場既往事業報告，昭和 5 年度，pp. 10~20. (1930)
- 5) 内 田 俊 郎：“動物個体群の実験的研究”生物学の進歩，第四輯，pp. 61~120. (1949).

Data Used for the Calculation

Explanatory Note

The amount of the samples planted in accordance with the density patterns designed for this experiment are shown outside of parentheses in the column of number of individuals per area. The amount of those used are indicated in parentheses, and individual data of them in the respective columns.

For calculation of interactive influence between different species or sizes of clams which consists of six categories as notated with a, b, c, a^1, b^1, c^1 , in the tables, equal amounts of data have been sampled from each of four groups at random so as to simplify the calculation. In other words, each of the six categories of interaction has four groups of data of which amount is same among the groups. These data used for that purpose are marked with * of ** in the tables.

The amount of data used for the calculation is indicated under the six categories as follow:

- a) For the interaction between small *V.* and large *M.* 17 data asterisked was used.
- b) In addition to them two other data with double-asterisks, i. e. 19 data in total used for the interaction between large *V.* and small *V.*
- c) For the interaction between large *V.* and large *M.* 15 data asterisked was used.
- c¹) For the interaction between small *V.* and large *M.* 16 data asterisked was used.
- b¹) In addition to them another double-asterisked datum, i. e. 17 data in total used for the interaction between large *V.* and small *V.*
- c¹) For the interaction between large *V.* and large *M.* 17 data asterisked was used.

1. Small *Venerupis*

A) Increase of Shell Length

No. of individuals per area	10 (9)	20 (18)	40 (39) a, b					
Individual increase in length (n)	85.4	55.8 72.6	93.8*	42.0	85.0	50.4*	90.3	
	84.1	32.7 69.9	100.9	75.2	95.1*	74.3	79.6*	
	71.7	39.8 62.8	79.6	73.5*	46.5	65.5*	85.0	
	66.4	85.0 69.0	76.1*	57.1	67.3*	97.8*		
	69.0	50.0 34.1	88.5*	73.0*	46.0*	52.2		
	77.9	68.1 62.8	84.1*	73.0*	54.0	62.8		
	88.9	88.5 50.9	90.3	77.0	40.3**	50.9*		
	76.1	71.7 87.2	104.0*	74.3**	42.5	84.1*		
	84.5	80.1 85.0	88.5	83.2	88.5	73.5		
Mean	78.2	64.8	73.5					
★ Rejected data	101.8	—	—					

B) Increase of Body Weight

No. of individuals per area	10 (9)	20 (18)	40 (38) a ¹ , b ¹					
Individual increase in weight (mg)	35.4	20.4 25.2	37.2*	20.4	39.8	29.6	33.6*	
	34.1	13.7 29.2	42.9*	35.4	38.1	22.1*	32.7*	
	25.2	14.2 22.1	34.5	26.1	15.5*	42.5*		
	21.7	31.4 25.2	35.4*	23.0	27.4*	18.1		
	25.7	18.1 12.8	41.2	33.6	19.5	22.6*		
	26.5	24.3 25.7	31.4	31.9*	21.2*	19.5		
	36.3	38.9 18.6	35.4	32.7	17.7	35.8*		
	31.4	29.6 38.1	42.5	30.1**	40.7	2.88*		
	32.7	32.7 37.6	35.4	31.0	20.8*	39.4*		
Mean	29.9	25.4	30.7					
★ Rejected data	46.9	—	13.3					

2. Large *Venerupis*

A) Increase of shell Length

No. of individuals per area	20 (18)		40 (32) <i>b</i> , <i>c</i>			
Individual increase in length (<i>μ</i>)	41.6	38.5	24.3	31.0**	5.3	33.6*
	48.2	47.8	8.8**	32.3	44.7	33.6*
	28.8	29.2	19.9	49.1*	48.7*	
	50.4	42.5	23.5	7.1**	26.1*	
	44.2	23.9	14.2**	14.2*	50.4	
	39.8	19.0	32.3*	33.6	27.4*	
	62.8	12.8	18.6	38.5*	32.7*	
	22.6	39.8	28.3	14.6*	33.6*	
	53.1		19.9*	23.9*	31.0	
	46.9		38.1*	28.8	37.6	
	Mean	38.4		28.3		
★ Rejected data	0.0		78.3	61.9		

B) Increase of Body Weight

No. of individuals per area	20 (18)		40 (32) <i>b</i> ¹ , <i>c</i> ¹			
Individual increase in weight (<i>mg</i>)	36.3	22.1	19.5*	21.7*	9.3	25.2
	34.5	43.4	8.8	26.1*	35.4	25.2
	28.3	21.2	17.3*	34.5*	31.4*	
	38.9	34.5	18.1*	8.8	23.0	
	45.6	23.0	14.2	12.9*	35.8*	
	33.2	15.9	26.5	27.0	22.6	
	45.1	14.6	14.2	26.1*	21.7*	
	19.9	38.5	21.7	12.9	21.2*	
	45.1		19.5*	18.1*	19.0*	
	41.2		30.1*	20.8*	27.9	
	Mean	32.3		21.8		
★ Rejected data	6.6		57.5	46.5		

3. Large *Meretrix*

A) Increase of Shell Length

No. of individuals per area	5 (5)	10 (7)	20 (18)	40 (31) <i>a. c</i>
Individual increase in weight (<i>u</i>)	77.9	51.3	81.4 62.8	77.9* 60.6* 71.7* 44.7**
	85.4	62.8	81.0 53.1	61.9* 70.8* 85.0*
	67.2	44.2	92.0 47.3	77.4 61.1* 57.5*
	58.4	77.9	51.3 76.1	60.2 55.3 58.4*
	78.8	76.1	56.2 69.5	60.2 39.8** 69.9*
		53.1	85.8 50.4	75.7* 63.7* 77.0
		40.7	73.5 62.8	68.1 69.0 89.4
			72.6	48.7* 67.3 46.9*
			39.8	38.1 53.1 48.2*
			72.6	36.3 73.5 82.3
Mean	73.5	58.0	66.5	62.9
★ Rejected data	—	—	—	96.5

B) Increase of Body Weight

No. of individuals per area	5 (5)	10 (7)	20 (17)	40 (31) <i>a¹. c¹</i>
Individual increase in weight (<i>mg</i>)	61.9	37.6	60.6 48.7	64.2 50.0* 41.6* 28.3
	70.8	40.7	66.8 43.4	59.7* 49.1* 61.1*
	52.2	36.3	68.1 35.0	38.5* 42.0* 33.6*
	32.3	66.4	34.1 66.4	51.3 37.2 41.2*
	56.6	59.7	40.7 52.7	36.3 28.8* 53.1*
		37.2	68.1 51.3	34.5 45.1* 58.8
		28.8	47.8 39.8	57.1* 51.3 64.2
			63.7	51.8 47.8** 29.6*
			28.8	31.0* 36.3 34.5*
			55.8	24.3 42.0 55.8
Mean	54.8	43.8	51.3	44.5
★ Rejected data	—	—	21.7	20.4

4. Concurrent phases of various species

A) Increase of shell length

Basic species	Large <i>Meretrix</i>		Large <i>Venerupis</i>		Small <i>Venerupis</i>							
Concurrent species	I. <i>Venerupis</i>	S. <i>Venerupis</i>	I. <i>Meretrix</i>	S. <i>Venerupis</i>	I. <i>Venerupis</i>	I. <i>Meretrix</i>						
No. of individuals per area	20 (19) c	20 (19) a	20 (15) c	20 (19) b	20 (20) b	20 (17) a						
(n) length of basic species	55.8	66.8*	81.4*	47.8*	24.3*	5.8*	21.2*	15.9*	69.9	92.5*	76.1*	91.6*
	41.6*	49.6*	53.1*	51.3*	11.5*	18.6*	23.0*	47.8*	36.7*	73.5*	69.0*	106.0*
	69.9*	34.5	58.0*	71.7	19.9*	12.4*	18.1*	8.8*	42.5*	63.7*	81.4*	92.9*
	78.3*	60.2*	73.0*	55.8*	29.2*	3.5*	27.0*	14.2*	67.3*	82.3*	84.1*	94.7*
	47.8	65.5*	77.9*	65.9*	17.7*	19.5*	39.4*	19.5*	51.3*	54.9*	71.7*	90.3*
	69.9*	64.2	74.3*	64.6	5.3*		39.8*	28.8*	78.3*	88.5*	99.1*	73.5*
	50.4*	56.6*	68.1*	67.3*	28.8*		12.4*	8.8*	62.4*	50.0*	88.5*	97.3*
	58.4*	58.4*	64.6*	56.6*	14.2*		37.2*	41.2*	68.6*	73.0*	61.9*	
	36.3*	49.6*	80.5*	57.5*	19.9*		5.8*	33.2*	51.8*	63.3*	75.2*	
	52.2*		82.3*		10.2*		45.6*		56.2*	91.6*	88.1*	
Mean	65.1	65.9	16.1	25.7	65.8	84.8						
★ Rejected data	—	38.1	43.8	42.0	—	—						

B) Increase of Body Weight

Basic species		Large Meretrix		Large Venerupis		Small Venerupis	
No. of individuals per area	Concurrent species	L. Venerupis	S. Venerupis	L. Meretrix	S. Venerupis	L. Venerupis	L. Meretrix
		20 (18) <i>a</i> ¹	20 (18) <i>a</i> ¹	20 (17) <i>c</i> ¹	20 (19) <i>b</i> ¹	20 (20) <i>d</i> ¹	20 (16) <i>d</i> ¹
Individual increase in weight of basic species ($\bar{g}_{im}$)		30.1*	23.9*	18.1*	16.4*	29.6*	27.4*
		15.5*	19.0*	18.6*	15.5*	11.9*	28.3*
		40.3*	27.9*	11.9*	13.7*	12.4*	30.1*
		44.2*	36.3*	15.9*	19.0*	23.0*	33.6*
		43.4*	38.9*	19.0*	33.6*	17.7*	31.0*
		26.5*	27.4*	15.0*	28.3*	34.1*	35.4*
		34.1*	41.6*	8.4*	7.5*	26.1*	35.8*
		14.2	31.4*	19.6*	30.5*	23.5*	23.9*
		37.6*	60.6*	12.4*	5.8*	15.9*	28.8*
		28.3*	53.1*	15.5*	30.5*	19.5	34.1*
Mean		31.1	46.6	13.9	19.3	25.0	33.0
★ Rejected data		64.2	63.3	—	—	—	43.8

★ These data were rejected by THOMPSON'S method (level of significance, 5%).

水中を動く網地が受ける水の抵抗—II.

網目の形状の変化と流水抵抗

宮本 秀明・野村 正恒

(東海区水産研究所)

Resistance of Plane Net against the Flow of Water—II.
Effect of Different Shapes of the Mesh upon the Resistance
of Net against the Flow

Hideaki MIYAMOTO and Masatsune NOMURA

In the previous report, we obtained a formula $R=ksv^2$ with regard to the hydraulic resistance of plane nets against the flow of water, where R is the resistance, s the area of a plane net and v the flowing velocity. And the coefficient k expresses the function of d/l , where d is the diameter of thread and l the size of mesh.

In that experiment, the net pieces were hung-in about 30 percent, with ten meshes taking the place of seven, all meshes in square.

In this report, we studied the effect of different shapes of the mesh upon the coefficient of flow resistance k . Taking five kinds of net pieces, each different from others in d and l , as the samples, the resistance R of these net was measured in case of angle of mesh 2φ set in 90° , $74^\circ 20'$, $59^\circ 24'$, $32^\circ 20'$ and 10° respectively, where 2φ is an angle formed between two legs of a mesh.

The detail of construction of the net pieces under the test are given in Table 1. On the basis of the value of resistance R the k was calculated for various angles 2φ . In Table 2 the values of k are indicated in constant when R is measured in kilogram, s in square meter, and v in m/sec. The value of k for each of the five nets with respective 2φ was converted by the factor of k per unit of the meshes. In other words, k_φ thus converted represents the value of k when each net piece is hung on in such a way as if it had the number of the meshes equal to the standard net with $2\varphi=90^\circ$, while shapes of the meshes different from the other nets. Fig. 1 denotes the relation between $\cos\varphi$ and k_φ . In Fig. 2 A_φ expresses the area of one mesh surrounded with four legs; A_s half an area of the thread used for the four legs and knots, which may be given as follows:

$$A_\varphi=(l/2)^2 \sin 2\varphi - c(l-d)$$

$$A_s=d(l-d)$$

We obtained the relation between A_φ/A_s and $\log k_\varphi$ as shown in Fig. 3, and this relation

may be formulated as

$$k_p = C \exp. (-r A_p / A_s).$$

1). *Bull. Japan. Soc. Sci. Fish.* 17(8,9). 1952

§ 1. 網目は縮結の相連によつて夫々形の異つた菱形を呈する。先に三宅¹⁾は縮結の異つた平面網地の単位面積当りの流水抵抗について実験したが、本実験は網目1目当りの流水抵抗が縮結の多少によつて生じる網目の形状の違いによつて変化するかどうかを確かめる為に行われたものである。即ち縮結(8)は8割9分余を境としてそれより過大或いは過小になるに従つて二脚を狭む角が直角より過小或いは過大になり両脚は互いに接近して、網目を通過する流体間に互いに干渉が起り、その為抵抗の変化があると想像されるからである。

§ 2. 実験は第Ⅰ報の場合²⁾と全く同一の方法で行つた。即ち五種類の縮糸網地につき夫々網目の両脚の間の角度(2°)が90°(S=0.294) 74°20'(S=0.2) 59°24'(S=0.13) 32°20'(S=0.04)及び10°(S=0)の5通りの場合に就いて1m²の正方形の枠に所要の縮結に対する縦横の網目数を計算し網目の両脚の間の角度が正しく所要の角度になる様にして枠に張り、流水が網地の平面に直角な場合の抵抗実験を行つた。縮結が0のときには2φ=0°となるべき筈であるが相隣る節の凸部が互にぶつかり合う為に2φ=10°位の開きを示した。

使用した網地の種類、糸の太さ(d), 目合(l), d/l, 網目の両脚の間の角(2φ)別の枠に張つた網地の縦と横の目数等の詳細を第1表に示す。実験の際の水槽の水温は15°~21°C, 実験流速は0.1~0.9m/secの範囲であつた。

Table 1. Detail of net-pieces used for the experiments.

第1表 供 試 網 地 明 細

No. of sample 番号	kind of net pieces 網の種類	Number of yarns 糸の本数	Diameter of thread 太さ直徑 dmm	Size of mesh 目合 lcm	d/l	Number of meshes per net pieces in length and depth 縦と横との目数						Material of thread 材 料
						2φ						
						90°	74°20'	59°24'	32°20'	10°		
1	本 目 (Flat knot)	9	0.084	2.5	0.0336	57×57	67×67	81×46	144×42	238×41	縮糸20番手 3子機 (cotton 20'S)	
2	本 目 (Flat knot)	60	0.23	7.2	0.032	20×20	23×17.5	28×16	50×14.5	190×14	"	
3	蛙 又 (Trawler knot)	75	0.24	10	0.0258	14×14	16.5×16.5	20.5×11.5	36×10.5		"	
4	蛙 又 (Trawler knot)	90	0.28	14	0.02	10×10	12×9	14.5×8	26×7.5		"	
5	蛙 又 (Trawler knot)	36	0.175	12.3	0.0142	11.5×11.5	14×10	17×9.5	50×8.5	97×8.5	"	

§ 3. 本実験でも今迄の実験と同じく、網地が受ける抵抗 r と曳行速度 v との間には六次

$$r = k \cdot v^2$$

の関係が成立した。 r を kg/m², v を m/sec で表した場合の k の値を各網地別及び両脚間の角度別に第2表に示した。

次に、2φ=90° 即ち網目が正方形に開いている時以外の k の値を全て 2φ=90° のときの目数と同じ目数とした場合の k の値に補正して、之を k_p とし、この値を以て単位目数(1m² の枠に網目が正方形になる

様に張られたときの目数) 当りのその網地のその縮結に於ける抵抗とした。

Table 2. Coefficient of water resistance.

第2表 網地の抵抗係数

No. of sample 番号	d/l	Standard meshes in unit 単位目数	Coeff. of water resistance k and coeff. k_φ converted by the factor of k per unit meshes 抵抗係数 k , 補正抵抗係数 k_φ									
			90°		74° 20'		59° 24'		32° 20'		10°	
			k	k_φ	k	k_φ	k	k_φ	k	k_φ	k	k_φ
1	0.0836	57×57	10.94	10.94	11.78	11.42	14.56	12.7	25.8	13.85	55.1	16.2
2	0.032	20×20	8.46	8.46	9.58	9.52	11.38	10.16	20.46	11.3	83.4	12.5
3	0.0258	14×14	7.10	7.10	7.6	7.23	8.94	7.42	16.45	8.53		
4	0.02	10×10	4.91	4.91	5.51	5.07	5.97	5.14	11.3	5.8		
5	0.0142	11.5×11.5	3.68	3.68	3.8	3.64	4.44	3.62	7.67	3.98	35.16	5.63

第2表にはこの補正された k_φ の値及び各網地に於ける単位目数を載せた。

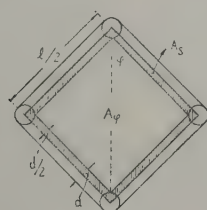
この k_φ の値と $\cos \varphi$ [1-s] との関係を第1図に示す。

図に見る様に $\cos \varphi$ の値が大きくなるにつれて k_φ の値は徐々に増加し $\cos \varphi$ が1に近くなる附近から急激に増加する。之は相互に隣り合う脚の間隔が糸の太さに対して或程度以上に狭まると、網糸間を通る流水が起す流れの相互干渉が急激に増大する為に起る結果と考えられる。

之等の現象を流体力学的に分析することは複雑なので、此処では次の様に簡単に考えた。今網目の4脚が囲む空間の面積を A_p 、網糸の占める面積の半分を A_s とすると (第2図)、s の変化によつて A_p/A_s の値が減少するにつれ k_φ の値は増加し、s の値が0に近づくにつれ急激に増加するから、今 A_p/A_s が減少することによる k_φ の増加率が k_φ の値に比例すると仮定し、且つこの抵抗の増加傾向が蛙又と本目で余り違わないものと考えるときは、

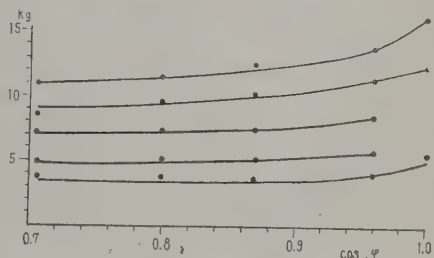
$$k_\varphi = C \exp. (-\tau A_p/A_s) \quad (1)$$

が成り立つ。



第2図 網目の模型図

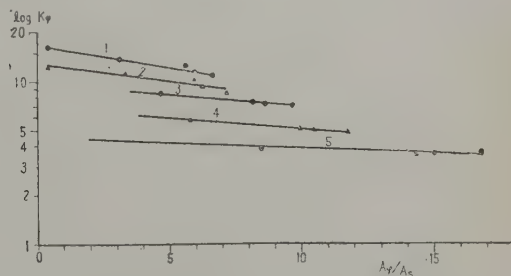
Fig. 2. Diagram of a mesh.



第1図 $\cos \varphi$ と k_φ との関係

Fig. 1. The relation between $\cos \varphi$ and k_φ .

Fig. 1. The relation between $\cos \varphi$ and k_φ . The graph shows five curves (1-5) representing different mesh samples. The y-axis is k_φ (0 to 15) and the x-axis is $\cos \varphi$ (0.7 to 1.0). The curves show that k_φ increases with $\cos \varphi$, and the increase becomes more rapid as $\cos \varphi$ approaches 1.0.



第3図 A_p/A_s と $\log k_\varphi$ との関係

Fig. 3. The relation between A_p/A_s and $\log k_\varphi$.

第2図より

$$\left. \begin{aligned} A_s &= d(l-d) \\ A_\varphi &= \left(\frac{l}{2}\right)^2 \sin 2\varphi - d(l-d) \end{aligned} \right\}$$

上式から各網地別に A_φ と A_s とを計算し、 A_φ と A_s と $\log k_\varphi$ との関係をプロットして第3図を得た。

図を見るといずれも大体一直線の上に乗る。即ち(1)式が成り立つことが分る。図の直線の傾斜は d/l が増加するにつれて大きくなるが、之は常数 τ の値が d/l の増加につれて大きくなる為であらう。

終りに本実験に関し貴重な御忠言を賜つた東京水産大学田内森三郎教授及び漁船研究所大津抜官の両氏に深甚の感謝を述べる。猶本研究費の一部は文部省科学研究助成によつた。

文 献

- 1) 三宅 豊：水産講習所試験報告, 23(2), (1927).
- 2) 宮本秀明・野村正恒・下崎吉矩：日本水産学会誌, 17(8,9), 249 (1952).

Records of the "Mizu-uo-damashi" (New Japanese Name),
Anotopterus pharao, and a Record of the "Etchiopia", *Brama*
raii, from Near the Surface of the North-western Pacific*

Tokiharu ABE

(Tokaiku Suisan Kenkyujo, and Zool. Inst., Fac. Sci., Tokyo Univ.)

Records of the "Mizu-uo-damashi" (New Japanese Name),
Anotopterus pharao, and a Record of the "Etchiopia", *Brama*
rarii, from Near the Surface of the North-western Pacific*

Tokiharu ABE

(Tokaiku Suisan Kenkyujo, and Zool. Inst., Fac. Sci., Tokyo Univ.)

1. *Anotopterus pharao* ZUGMAYER from off Nemuro, Hokkaido

While examining the specimens of the Pacific saury, *Cololabis saira* (BREVOORT), taken by the stick-held dip net of the research vessel "Ibaragi-maru" at 42° 55' N, 145° 42' E (south of Nemuro, Hokkaido) on September 23, 1951, Mr. Masaya KOSAKA of the Tohoku University found among them an unusual elongate sharp-toothed fish which he sent to the present writer for identification through Mr. Ryuhei SATO of the same university. The writer provisionally identifies the fish as *Anotopterus pharao* ZUGMAYER** and wishes to give it a new Japanese name, "Mizu-uo-damashi", which means a fish resembling the "Mizu-uo", *Alepisaurus ferox* LOWE.

The specimen measures 671 mm in total length (from the tip of the conical non-ossified prolongation of the lower jaw to the posterior end of the caudal fin, the mouth being closed), 651 mm in fork length and 640 mm in standard length (S. L.). An almost intact Pacific saury measuring 315 mm in total length and weighing 95 gr (25 mon-me) is contained in the stomach. The following measurements of the specimen of *A. pharao* are expressed in hundredths of S. L.:

	Ratio
Length of head (from tip of conical non-ossified prolongation of lower jaw to vertical through posterior end of opercular flap) (H. L. ¹) 25.2	to S. L. 1 : 3.98
Length of head (from tip of upper jaw to vertical through posterior end of opercular flap) (H. L. ²) 23.8	to S. L. 1 : 4.21
Greatest depth of body (at 40 mm behind ventral fin) 7.0	to S. L. 1 : 14.38
Greatest depth of body after removal of stomach contents (at posterior end of opercular flap) (D. B.) ca. 6.1	to S. L. ca. 1 : 16.41
Greatest width of body (at 40 mm behind ventral fin) 4.1	to S. L. 1 : 24.62
Greatest width of body after removal of stomach contents (halfway between ventral and anal fins) ca. 3.6	to S. L. ca. 1 : 27.83

* 東海區水産研究所業績 B 第 88 號

** The number and direction of teeth, the relative height of caudal peduncle, the relative size of eye, the relative size of the non-ossified projection of the lower jaw, etc. of the present specimen seem to differ from those of *Anotopterus pharao* ZUGMAYER and *A. antarcticus* NYBELIN. The specimen seems also to differ in the direction of the teeth of lower jaw from *A. vorax* (REGAN) of which only a skull of 150 mm long and a dentary were taken in the trawl at 71° 22' S, 16° 34' W, at a depth of 1410 fathoms. *A. arcticus* NYBELIN, though described only of a head taken from the stomach of *Hippoglossus hippoglossus*, seems to resemble the present specimen more closely than do the other three forms mentioned above.

		Ratio
Least depth of caudal peduncle (at base of upper foremost rudimentary fin ray of caudal)	ca. 1.9	to D. B. ca. 1 : 3.25
Width of caudal peduncle (")	ca. 1.0	
Depth of caudal peduncle at base of last anal fin-ray	2.2	
Width of caudal peduncle at "	1.9	
Width of bony interorbital space	1.5	
Greatest width of head (at posterior end of cranium)	2.7	
Length of snout (from tip of upper jaw to vertical through anterior margin of eye)	14.1	to H. L. ¹ 1 : 1.78 to H. L. ² 1 : 1.68
Length of postocular space (measured parallel to longitudinal axis of body) (PO)	8.3	to H. L. ¹ 1 : 3.04 to H. L. ² 1 : 2.87
Diameter of eye (measured parallel to longitudinal axis of body) (E)	1.6	to H. L. ¹ 1 : 16.10 to H. L. ² 1 : 15.20 to SN 1 : 9.05 to PO 1 : 5.30
Depth of snout at anterior margin of eye	3.8	
Depth of lower jaw at "	ca. 1.7	
Length of conical non-ossified prolongation of lower jaw (from upper corner of insertion to tip)	1.6	to E 1 : 1
" (from lower corner of insetrion to tip)	1.1	to E 1 : 1.43
Distance between posterior end of opercular flap to anterior end of base of ventral fin	35.9	
Distance between posterior end of base of ventral fin to posterior end of vertebral column	39.8	
Distance between tip of conical non-ossified prolongation of lower jaw (tlj) and anterior end of base of pectoral fin	25.0	
Distance between tlj and anterior end of base of ventral fin	60.9	
Distance between tlj and anteriorend of base of anal fin	89.8	
Distance between tlj and anterior end of base of adipose fin (measured parallel to longitudinal axis of body)	91.1	
Distance between posterior end of base of pectoral fin and anterior end of base of ventral fin	33.8	
Distance between posterior end of base of ventral fin and anterior end of base of anal fin	26.9	
Distance between posterior end of base of adipose fin and anterior end of base of upper foremost rudimentary caudal fin-ray	5.1	
Distance between posterior end of base of anal fin and anterior end of base of lower foremost rudimentary caudal fin-ray	3.3	
Length of base of pectoral fin	1.9	
Height of pectoral fin (at highest middle ray)	5.6	
Length of base of ventral fin	1.3	
Height of ventral fin (at highest middle ray)	4.2	

Ratio

Length of base of anal fin	6.6	
Length of last ray of anal fin	2.0	
Length of base of adipose fin	2.5	
Height of adipose fin (from anterior end of base to postero-dorsal corner)	4.4	
Distance between posterior end of base of ventral fin and anterior end of vent	1.7	to E 1 : 0.91

The body is extremely elongate, compressed anteriorly and subcylindrical posteriorly. The upper and lower jaws are long; the former is compressed and curved dorsally at its anterior end; the latter is wider posteriorly than the former and bears at its tip a conical non-ossified projection which is compressed and triangular in shape. The dorsal and ventral contours of the trunk are nearly parallel to each other (after the removal of the stomach contents). The lateral line is composed of two whitish close-set parallel lines and pairs of blackish pores. The number of the pairs of the pores is 75 (counted from above and a little behind the dorsal corner of the gill-opening) on the left side, and 74 on the right; on the posterior half of the caudal peduncle the pores are seemingly lacking. Between the dorsal corner of the hyomandibular and the first pair of the pores mentioned above are 4 single pores on the left side, and 5 single pores on the right. The similar pores are also present just below the dorsal ridge of the cranium (8 or more in number), below the eye (about 4 in number) and in the longitudinal groove of the lower jaw (more than 8 in number). The nostrils are paired on each side of the snout, the anterior one being much smaller than the posterior; a low skinny flap is formed on the septum between the two nostrils. There are a pair of nearly horizontal cutaneous keels between the anteriormost bases of the caudal fin-rays above and below.

The dorsal fin is lacking; an adipose fin is well developed. A. 16. P. 14 on each side. V. 11 on each side. C. xiii/10 + 7/xiv. Branchiostegal rays 8 on the left side, 7 on the right. Gill-rakers are lacking. Gills are 4 in number.

The total number of vertebrae is 79 (counting the hindmost segment as 1)*; the number of the precaudals or caudals have not been counted because of the strong decalcification by formalin of the appendages of the vertebrae. The vent is situated below the 37th or 38th vertebra; the interhaemals are below the 62th to 70th vertebrae. The number of the interhaemals is 15; they are all short, becoming a little longer towards the posterior ones. The ribs, neural and haemal spines are extremely thin and long, resembling pieces of threads. Imbedded near the surface of the dorsal part of the muscles of the trunk are similar bones which lie obliquely. From the posterior end of the cranium, and on either side of the mid-dorsal line, run a pair of cords each of which anteriorly contains thread-like cores. The cords seem to be interrupted at the base of the adipose fin.

The teeth, and more especially those on the palatines, are very remarkable in size,

* The present writer has counted the total number of vertebrae of a specimen of *Alepisaurus ferox* LOWE from the Riu Kiu Islands. The number of the vertebrae was only 49 (counting the hindmost segment as 1)

position and direction. On each palatine is a row of 5 blade-shaped teeth, all compressed and fixed at the base; they occupy a considerable part of the buccal cavity; the posteriormost tooth alone of each row is vertical and the rest are bent forward. The penultimate tooth of each row is the longest. The teeth of the left and right palatines are on alternate places. Attached to the inner side of the left palatine are 2 soft blade-shaped movable teeth; the anterior one lies horizontally, directing its tip backwards, and its base is just below the 5th, namely, the hindmost fixed tooth; the posterior one is a little distance behind the 5th tooth and lies horizontally, directing its tip backwards. On the inner side of the right palatine lies a similar soft tooth at the base of the 5th fixed tooth directing its tip also backwards. The pocket receiving it is a little in advance of the anterior end of the 5th fixed tooth.

The teeth of the upper jaw are very small, more than 50 in number on each side, arranged in a single row. They are attached to the premaxillary.

The teeth of the lower jaw are much larger than the premaxillary teeth, but much smaller than the palatine teeth. Some of the anteriormost teeth of the lower jaw seem to be missing in the present specimen. There seems to be no immovable tooth near the tip of the lower jaw (cf. MAUL, 1946, p. 58, fig. 22.). Besides the 11 (on the left dentary) and 12 (on the right dentary) sharp canine-like teeth, which are all immovable, bent backwards and arranged in a row on each dentary (with the exception of the antepenultimate tooth and the one just interior to it), there are 3 (or, a little more) smaller teeth placed just in advance of the anteriormost tooth of the row just mentioned. These smaller teeth are also immovable (cf. MAUL, *loc. cit.*).

The color in formalin: The back is dark grey, with bluish and golden metallic tint; the sides and belly are pale; the branchiostegal membrane, the membrane between the two dentaries and the anterior part of the both jaws are blackish.

2. *Anotoptyerus pharao* ZUGMAYER and *Brama raii* (BLOCH) from off the eastern coast of Kamtschatka

In summer, 1937 (or 1936), Mr. Takao ISAHAYA (then of the Division of Survey, Taiheiyō Gyogyō Co., Hakodate, Hokkaidō) found several unusual species of fishes taken by drift-nets for salmon off the eastern coast of Kamtschatka, and sent to the Zoological Institute, Faculty of Science, Tokyo Imperial University*, one specimen of each of these species for identification. Among the collection were a specimen of *Anotoptyerus pharao* ZUGMAYER** and another of *Brama raii* (BLOCH)** which are here reported upon. The former (Cat. No. 33,999, Zool. Inst., Tokyo Univ.) (figs. 1 and 2) measures 893 mm in total length (from the most anteriorly projecting part of the head to the farthest tip of the caudal fin), 873 mm in fork length and 860 mm in standard length. The specimen is now on loan to Mr. Giles W. MEAD, Natural History Museum, Stanford University, who is now comparing it with specimens of *Anotoptyerus* spp. from other seas. The

* The name has been changed to Tokyo University since the end of World War II.

** Identified provisionally.



Fig. 1. *Anotopterus pharao* ZUGMAYER from off the eastern coast of Kamtchatka (Cat. No. 38,999, Zool. Inst., Tokyo Univ.). Total length 893 mm. Drawn by M. SHIRAO

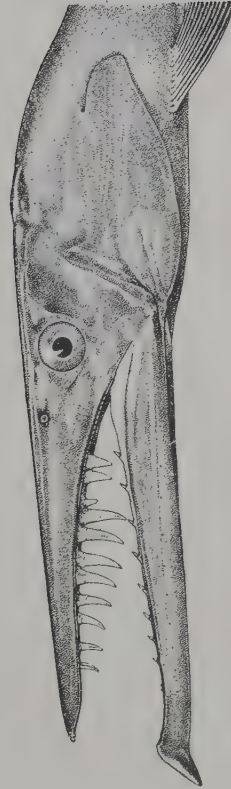


Fig. 2. Head of the specimen depicted in fig. 1. Drawn by M. SHIRAO.

present writer wishes to leave the more detailed study of this fine specimen from Kamtchatka in his hands, because he seems to have been much more interested in *Anotopterus* than the present writer and because it was Mr. MEAD who has expedited the writing of the present writer about this specimen and the other described above. It is the purpose of this short paper with figures to circulate it among the Japanese scientists and fishermen who may have opportunities of taking specimens of *Anotopterus* during their fishing of salmon near the Aleutian Islands in summer and fishing of the Pacific saury by stickheld dipnets off the northeastern coasts of the mainland of Japan and off the eastern and southeastern coasts of Hokkaido in autumn.

It may not be out of place here to mention about the frequent appearance of *Brama raii* near the surface off the eastern coast of Kamtchatka in summer, 1937 (or, 1936) (after Mr. ISAHAYA). During the years 1933-1941, and more especially during 1935-1937, this fish was also taken in considerable quantity from the Pacific coasts of Japan. According to Mr. Mitsugi YAMAGUCHI, Tô-to Suisan Co., Tokyo Central Wholesale Market, some 20,000 to 30,000 pounds of *Brama raii* were at times during the years shipped to the market mentioned just above. He saw them usually along with *Scombrops boops* (HOULTUYN)* from Misaki. The fish dealers of the Market had to give a Japanese name to *Brama raii* for their purpose (although Japanese ichthyologists had called it "Hama-shimagatsuo"), and first called it "Kuro-mana" meaning a black *Stromateoides argenteus* (EUPHRASEN). But soon they changed the name to "Ethiopia" which means an Ethiopian fish, because the Japanese relations with Ethiopia became unusually cordial in those years, and because the black color of the fish was suggestive of the people of the tropics. The present writer also saw the fish at retailer's shops in Tokyo in summer of 1937 or* 1938)**. One day of the same year the late Prof. Naohide YATSU, Tokyo Imperial University, showed him a photograph of many individuals of *Brama raii* displayed at a retailer's shop in Tokyo and inquired about the fish. As he was always interested in learning about every animal he observed around him, the present writer thinks that it was for the first time that the late Prof. YATSU saw *Brama raii* in retailer's shop in Tokyo where he lived for many years.

Since 1942, *Brama raii* has appeared very rarely at Tokyo Central Wholesale Market.

The specimen of *Brama raii* (Cat. No. 38,996, Zool. Inst., Tokyo Univ.) sent by Mr. ISAHAYA from Kamtchatka along with *Anotopterus pharao* measures 430 mm in total length and 380 mm in fork length. D. 34 (=iv+30) (the first 3 rays shorter than the 4th). A. 28 (=iii+25) (the first 2 rays shorter than the 3rd). P. 19 (=ii+17) on each side. Branchiostegals 7 on each side. Gill-rakers 6 1/12 on each side. Predorsal

* This fish is taken by hook and line. According to Mr. YAMAGUCHI, *Brama raii* at times bore a hook in the mouth. According to the Fisheries Experiment Station of Kanagawa Prefecture, Misaki, the fishing grounds of *Scombrops boops* are between off Jogashima and off south-western coast of Susaki, depth being 500 - 600 m, and the fishing grounds of *Brama raii* were between off Jogashima (called Okiyama) and Sagami Bay during 1936 - 1941, at depths of 300 - 400 m. The latter species is rarely taken now.

** The present writer has lost his diaries during the confusion just after the end of the recent war.

scales ca. 37; scales from the upper angle of gill-opening to the end of lateral line ca. 70. He observed this species often among the salmons taken by drift nets off the eastern coast of Kamtchatka, during summer, 1937 (or, 1936), whereas of *Anotopterus pharao* he saw only 6 or a little more individuals. In summer of the next year also he observed only a few individuals of the latter fish and hundreds of *Brama raii* from the same sea.

Acknowledgement

It is with pleasure that the present writer expresses here his cordial thanks to Mr. Giles W. MEAD mentioned above by name for his suggestions, advices and encouragement. The writer is also very grateful to Mr. Takao ISAHAYA mentioned above for his generosity and valuable information concerning the salmon fishery off the eastern coast of Kamtchatka during 1936-1940. Furthermore, it is the pleasing duty of the writer to acknowledge the debt he owes to Mr. Ryuhei SATO and Mr. Masaya KOSAKA mentioned above for the permission of dissecting the Japanese specimen of *Anotopterus pharao*, to Mr. Nobuo WATANABE, Section of Oceanography, Tokaiku Suisan Kenkyujo, for the information about the oceanographic conditions of the northwestern Pacific during 1932 - 1942, and to Mr. Mitsugi YAMAGUCHI mentioned above for the information concerning the shipment of *Brama raii* to Tokyo Wholesale Market, and to the Fisheries Experiment Station of Kanagawa Prefecture, Misaki, for the information concerning the fishing grounds near Misaki and in Sagami Sea of *Brama raii* and *Scombrops boops*.

References

- BARNARD, K. H. 1927. A monograph of the marine fishes of South Africa, pt. ii. Ann. S. Afric. Mus., xxi, pp. i-vii, 419-1065.
- COLLETT, R. 1896. Poissons provenant des Campagnes du Yacht l'Hirondelle (1885-1888). Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par ALBERT I^{er}, Prince Souverain de Monaco, fasc. x, viii+198 pp., 6 pls. Not seen in the original.
- FOWLER, H. W. 1936. The marine fishes of West Africa based on the collection of the American Museum Congo Expedition, 1905-1915. Bull. Amer. Mus. Nat. Hist., lxx, pt. i, pp. 1-vii, 1-605.
- Imperial Fisheries Experimental Station (Tokyo, Japan). 1936-1943. Semi-annual Report. Oceanographical investigation, nos. 58-70, for 1936-1942, pp. 1-205, 1-250, 1-266, 1-220, 1-182, 1-163, 1-197, 1-148, 1-153, 1-128, 1-183, 1-118, 1-108. In Japanese.
- LEGENDRE, R. 1932. La nourriture du germon *Germo alalunga* (BONNATERRE). Arch. Zool. Exper. et Gener., boxiv, pp. 531-540.
- 1933. Présence d'*Anotopterus pharao* ZUGMAYER dans l'estomac de germans. Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, cxcvii (21), pp. 1251-1252.
- MAUL, G. E. 1946. Monografia dos peixes do Museu Municipal do Funchal. Ordem Iniomi. Boll. Mus. Minicipal do Funchal, ii, art. 2, pp. 5-61.
- NYBELIN, O. 1946. Sur quelques espèces du genre *Anotopterus* ZUGMAYER et sur la position systématique de la famille des *Anotopteridae*. Göteborgs Kungl. Vetenskaps- och Vitterhets-Samhälles Handlingar, Sjätte Följden. Ser. B. Band v, no. 1, pp. 1-16, 1 pl.
- REGAN, C. T. 1913. The Antarctic fishes of the Scottish National Antarctic Expedition. Trans. Roy. Soc. Edinburgh, xlix, no. 2, pp. 229-292, pls. 1-11.

- ROULE, L. 1927. Considération sur deux espèces abyssales de poissons récemment entrées au Musée Océanographique, et sur la valeur tératologique possible de l'une d'elles. Bull. Inst. Océanogr. Monaco, no. 497, pp. 1 - 12.
- 1935. Nouvelles observations sur un poisson abyssal (*Anotopterus pharao* ZUGM.). Bull. Soc. Zool. de France, lx, pp. 324-330.
- 1937. Considérations sur plusieurs poissons abyssaux de structure aberrante. Bull. Inst. Océanogr. Monaco, no. 726, pp. 1-9.
- ZUGMAYER, E. 1911. Poissons provenant des Campagnes du yacht PRINCESSE-ALICE (1901 - 1910). Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par ALBERT I^{er}, Prince Souverain de Monaco, fasc. xxxv, 174 pp. 6 pls. Monaco.

Additional Notes

After this paper went to press, the present writer received an old specimen of *Anotopterus pharao* on loan from Prof. Shin-ichi SATO, Faculty of Fisheries, Hokkaido Univ., Hakodate, Hokkaido, Japan. The specimen reached the writer in good order through kindness of Mr. Hideaki TAKANO, Tokaiku Suisan Kenkyujo, Mr. Masateru ANRAKU, Hokkaido Univ., and Mr. Noriaki OGAWA, Hokkaido Univ. The writer wishes to express here his sincere thanks to the four gentlemen mentioned above.

The specimen measures 900 mm in total length, 870 mm in fork length and 855 mm in standard length. The locality and the date of collecting are unknown. It is supposed that the specimen was taken near Hokkaido or from Kamtchatka. It seems to have been discolored probably because of the exposure to the sun-light; the body is pinkish, with metallic greenish tint, and the back is a little dark. But the large black blotch of the distal part of the pectoral fin and the smaller black blotch of the distal part of the ventral fin are very conspicuous. The upper lobe of the caudal fin (the lower lobe has been damaged), the lower part of the branchiostegal membrane, and the membrane between the dentaries are dark brown. Dorsal fin absent; adipose fin well developed. A. 14. P. ca. 15 on each side. V. 11 on each side.

The palatine teeth are mostly similar in number and shape to those of the specimen of Tohoku University described above. These teeth of the two specimens, however, differ in the following points: i) Of all the palatine teeth, the anteriormost one is that of the right side in the specimen of Hokkaido University whereas in the Tohoku University specimen the anteriormost palatine tooth is that of the left side. ii) In the former specimen the posteriormost 2 fixed teeth of the right palatine are directed to the left and the 2nd to 5th (excepting the 3rd which has been damaged) teeth of the left palatine are directed to the right, these teeth of either palatine crossing with those of the other palatine near their bases.

In Hokkaido University specimen there is only one horizontally lying, movable tooth on the inner side of the right palatine received in a pocket which is situated a little in advance of the posterior end of the base of the 5th fixed palatine tooth.

The premaxillary teeth are arranged in a row at irregular intervals, very small and more than 71 on each side. The anteriormost teeth are much smaller than the posterior ones. The dentary teeth are all fixed (with the exception of the anteriormost

movable tooth of the left dentary), directed backwards, and 15 in number on each dentary. The anterior tip of the upper jaw is bent downwards. The number of the pores of the lateral line is difficult to count because the anterior part of the body has been dried.

A sand lance, *Ammodytes personatus* GIRARD, of 210 mm total length and a very slender malma trout, *Salvelinus malma* (WALBAUM), of 253 mm total length are contained in the stomach. They are with severe wounds (as though cut by a sharp knife), and direct their heads towards the vent of the predatory *Anotopterus pharao*.

魚類體中のビタミン A の消長に関する研究-I
アブラザメ *Squalus suckleyi* に関する研究

東 秀 雄・平 尾 秀 一・清 水 和 子
山田充阿爾・菊 地 嶺
(東海区水産研究所)

日本水産学会誌
第十八卷 第七号 別 刷
昭和二十八年一月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 18, No. 7, JAN. 1953

魚類體中のビタミン A の消長に関する研究—I.

アブラザメ *Squalus suckleyi* に関する研究

東 秀 雄・平尾 秀一・清水 和子

山田充阿彌・菊 地 嶺

(東海区水産研究所)

Studies on Fluctuation of the Vitamin A Content in Fishes—I.

Study on Vitamin A in the Dogfish, *Squalus suckleyi*

Hideo HIGASHI, Shuichi HIRAO, Kazuko SHIMIZU,

Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

1. Using the dogfish caught off Onahama in the northern region of the Pacific coast, the authors determined the vitamin A content in the various internal organs, flesh, eggs and embryos. The results obtained are as follows;
 - a) The vitamin A content in the lipids of the liver, kidney, pancreas, and spleen are very high, while that of the flesh and eggs remain low (Table 1).
 - b) The liver contains more than 98 percent of total vitamin A in the fish (Table 2, 3).
 - c) The vitamin A content per gram of each tissue decreases in order of the liver, kidney or pancreas, and spleen (Table 4). In many cases the vitamin A content in each of the internal organs varies in proportion to that of the others (Table 5).
 - d) The individual variation of the vitamin A content in the internal organs is most remarkable in the liver and pancreas which are followed by the kidney and spleen. However, in case of the flesh, eggs and embryos the individual variation is not so great as that of these organs (Table 6).
 - e) The vitamin D content in the liver oil was determined as shown in Table 8.
2. We discussed on the problem of the vitamin A accumulation. If the dogfish lives on food rich in vitamin A such as the pollack and so forth, and if the accumulative ratios of vitamin A and proteins of the dogfish are equal to those of cultured eels which are about 20 percent of total weight of the stomach contents, the large individual variation of the vitamin A content in the dogfish liver can simply be ascribed to food and growth of the fish. However if the dogfish lives on food far poorer in vitamin A such as squids and the rock cod, *Sebastolobus machrochir*, as often found in the stomach of it, the fish would have to take a great amount of food for its life.

1. 緒

言

魚類の肝臓中のビタミン A の含量は魚種、漁期、漁場、年令等によつて著しい差がある事実は從來から知られている。この理由について先に著者の一人¹⁾は種々の鯨骨魚に於ける幼小魚と老大魚との肝臓中のビタ

1952 年 11 月 28 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 89 号 (印刷費負担)

第 1 表 アブラザメの体各部

Table 1 The vitamin A content

試料 番号 sample	性別 Sex	全長 Total length	体長 Body length	体 重 Body weight	肝 臓 Liver				腎 臓 Kidney			膵 臓 Pancreas			脾 臓	
					重量 Weight	含油量 Oil cont.	油中 A V. A in oil	色 調 Color	重量 weight	含油量 Oil cont.	油中 A V. A in oil	重量 weight	含油量 Oil cont.	油中 A V. A in oil	重量 Weight	含油量
		cm	cm	gr	gr	%	USPU/gr		gr	%	USPU/gr	gr	%	USPU/gr	gr	
1	♀	128	102	7,400	680	69.6	63,200		32.4	1.75	53,400	14.8	1.81	125,500	14.0	
2	"	124	97	6,700	650	65.7	63,100		28.0	2.29	41,490	11.2	1.82	113,000	12.0	
3	"	123	103	7,600	695	50.3	36,250	黒緑色	31.0	1.28	18,280	10.0	1.66	18,580	—	
4	"	122	98	6,900	620	67.3	39,400		32.0	2.11	4,190	12.0	1.89	244,000	12.0	
5	"	122	99	7,020	615	54.2	19,500		—	—	—	—	—	—	—	
6	"	120	93	7,870	1,480	61.5	21,274		43.2	1.22	32,850	10.0	1.90	85,600	21.5	
8	"	119	97	6,980	625	52.3	33,600		—	—	—	—	—	—	—	
9	"	118	97	7,900	1,181	61.0	3,364	淡橙黄色	34.0	1.04	6,750	18.0	1.29	1,700	—	
0	"	118	96.5	6,220	785	67.5	19,400	灰橙色	20.2	3.0	4,525	10.5	2.20	966	—	
1	"	117.5	97	6,500	815	48.9	13,200	黒緑色	31.0	1.50	13,780	15.0	2.92	9,820	—	
2	"	117.5	95.5	6,755	676	61.4	3,050	灰緑色	30.0	1.50	6,270	10.7	1.80	21,720	17.6	
3	"	112.5	93	7,650	795	68.4	29,950		35.0	2.0	19,050	9.0	2.19	47,780	13.5	
4	"	110	89	6,570	700	73.0	22,180		29.0	1.44	16,150	8.7	1.32	31,700	16.5	
5	"	104	85	4,400	788	63.6	5,080		24.0	1.41	8,240	—	—	—	—	
7	"	99.5	79.5	4,650	780	56.6	4,280		—	—	—	—	—	—	—	
9	"	88	70.3	1,980	385	59.0	524		27.0	1.56	1,690	7.5	1.87	348	21.3	
3	"	57	45.5	634	80	40.4	255	灰 色	4.1	4.10	2,560	2.0	2.80	2,750	—	
4	"	56	45	525	45	34.0	309	灰 色	4.3	1.80	1,005	2.0	2.20	3,010	—	
5	♂	90.5	73	2,225	348	67.7	1,285	灰 色	27.4	2.08	2,460	5.1	1.66	3,370	—	
7	♂	88	70.5	1,300	405	66.2	2,080		36.0	1.75	1,285	5.0	1.80	2,230	10.3	

のビタミン A 含量
; in different parts of dogfish.

[illegible]

ミンA含量の差は生長と餌料とによつて説明し得べき事を報告したが、其の後此の問題についての報告はあまり見当らない。著者等は更に前の報告の不備を補い、又生長と餌料のみに依つては説明され難く思われる種々の現象に就いても、その原因を明かにして行く考の下に本研究を行つた。

我々は種々の魚種について魚体各部のビタミンA含量の消長を調査し、又餌料中のビタミンAの魚体に於ける蓄積、産卵と肝臓中のビタミンAの消長との関係等について調査を行つたが、其の内アブラザメ *Squalus suckleyi* に関するものをまとめて茲に報告する。

2. 試料及び実験方法

試料のアブラザメは1950年2月から1951年4月に至る間に小名浜に於て採集した。同地に於ては12月下旬から翌年5月頃までがアブラザメの漁期であつて通常1月中旬から4月中旬までが盛漁期である。

各個体について魚体の測定(体長、体重、各内臓の重量、生殖腺の観察等)を行い、体組織の含油量、ビタミンA含量を測定した。脂質の抽出は常法通り脱水芒硝とエーテルを用いる方法¹⁾により、ビタミンAの定量は、ビタミンAの濃厚な脂質に就いてはベックマン分光光度計を用いて紫外部吸光値を求める方法に依り、ビタミンAの稀薄な脂質に就いては平尾等の方法²⁾に依つた。

3. 実験結果及び考察

多くの個体について、魚体の測定、各臓器、肉、卵巣等の重量、含油量、ビタミンA含量を測定した結果を第1表に示す。

i) 体各部の脂質中のビタミンA濃度

第1表に示す様に脂質中のビタミンA濃度は肝臓、脾臓、腎臓に於て著しく高く、時に脾臓、腎臓の脂質は肝油よりもビタミンAの濃度が高いものが見られる。脾臓の脂質も比較的ビタミンA濃度が高く、肉、卵の脂質に於ては遙かに低い。

ii) 体各部に於けるビタミンAの分布

各臓器及び肉、卵等に含まれるビタミンAの総量を計算すれば第2表の如くである。

第2表に示す数値を全魚体中のビタミンAの総量に対する%で表わせば第3表に示す数値が得られる。

表に見る如く成魚に於ては雌雄共、全魚体中のビタミンAの98%以上が肝臓中に存在している事がわかる。又肝臓以外の臓器に含まれるビタミンAの量は、多くの場合腎臓、脾臓、脾臓の順序になつている事が認められる。

iii) 体各部のビタミンA含量の消長

各組織の単位重量中に含まれるビタミンAの量を算出すると第4表が得られる。

そして第4表に示した個体内、各組織中のビタミンA含量の最も高いものを基準として他の個体中に於けるそれを、前者に対する比率で表わしてみると、第5表に示すように多くの個体に於ては肝臓、腎臓、脾臓、脾臓中のビタミンAの量は相互にほぼ比例的関係に於いて増減している事が認められる。即ちこれらの器官はいずれもビタミンAを貯蔵する器官と考えられる。但し体中にビタミンAの保有の少い個体(表中*を附す)に於ては必ずしも上記の比例的関係を示していない。中でも特にビタミンAの保有の少いもの(第4表試料 No. 23, 24 の如き)に於ては肝臓、腎臓、脾臓等の組織中のビタミンAの量が、いずれもほぼ互に近い値を示している。この理由は、これらの諸器官に於けるビタミンAの量が必要上の最低限度に近くなつてゐる為であらう。

次に先の第4表に掲げた全個体について各組織の単位重量中のビタミンAの最大値と最小値とを比較してみると第6表の(a)に示す様に肝臓、脾臓に於ては数百倍、腎臓、脾臓に於ては数十倍の差を示して居り、雌の成魚丈についてみて同表(b)に示す様にこれら各組織中のビタミンAは個体により十数倍の差のある。

事が認められる。これに反し、肉、卵、胎児等に於けるそれは、数倍程度であつて個体による差が遙に少い。

iv) 卵の發育と肝臓中のビタミンA含量

メダカの飼料中から、ほぼ同時に捕獲された、メダカは等しい。雖も成魚で且つ卵の發育状況を異なる数個体について肝臓、卵、胎児のビタミンA含量を第7表に示す。

第2表 アブラザメ体各部の總ビタミンA量 (USPU)
Table 2 The total vitamin A content in different parts of dogfish.

個体 No.	性別 Sex	体重 Body weight	肝臓 Liver	腎臓 Kidney	膵臓 Pancreas	脾臓 Spleen	肉 Flesh	卵 Egg	胎児 Embryo
		gr	USPU	USPU	USPU	USPU	USPU	USPU	USPU
1	♀	7,400	29,893,600	15,166	33,834	2,960			ナシ
2	♀	6,700	26,943,700	13,408	23,052	2,412			ナシ
3	♀	7,600	12,306,875	7,260	3,080			12,000	ナシ
4	♀	6,900	16,423,900	1,416	55,340	2,836			ナシ
5	♀	7,020	6,499,350	9,250	31,100	1,980	39,440	18,750	ナシ
6	♀	7,870	19,202,500	17,520	16,270	108	74,500	22,600	47,705
8	♀	6,980	10,983,840				54,040	42,560	ナシ
9	♀	7,900	2,121,500	2,339	395			19,100	17,500
10	♀	6,220	10,277,000	2,730	225				ナシ
11	♀	6,500	5,257,000	6,460	4,810			31,210	ナシ
12	♀	6,755	1,263,500	2,920	4,180	668			ナシ
13	♀	7,650	16,150,000	13,300	9,370	1,740	81,000	21,200	22,300
14	♀	6,570	9,560,000	6,740	3,640	1,175	27,000	1,560	1,295
17	♀	4,650	1,889,620				25,180	980	
19	♀	1,980	12,000	710	71	540	4,195	32	
23	♀	634	8,250	435	165				
24	♀	525	5,020	80	132				
26	♀	2,225	303,600	1,400	280				
27	♀	1,300	556,500	810	200	319	1,600		

第3表 アブラザメ体各部に於けるビタミンAの分布
Table 3 The distribution of vitamin A in different parts of dogfish.

個体 No.	性別 Sex	魚体總A Total vitamin A in body	肝臓 Liver	腎臓 Kidney	膵臓 Pancreas	脾臓 Spleen	肉 Flesh	卵 Egg	胎児 Embryo
		USPU	%	%	%	%	%	%	%
1	♀	30,024,900	99.5	0.05	0.11	0.01	0.18	0.02	---
2	♀	27,062,100	99.4	0.05	0.085	0.009	0.2	0.09	---
3	♀	12,386,300	99.5	0.059	0.025	0.02	0.44	0.1	---
4	♀	16,568,900	98.6	0.086	0.033	0.02	0.33	0.15	---
5	♀	6,600,500	98.3	0.15	0.47	0.03	0.6	0.23	---
6	♀	19,333,200	99.3	0.09	0.084	0.0006	0.39	0.12	0.24
9	♀	2,520,090	96.4	0.03	0.016	0.04	2.18	0.76	0.7
10	♀	10,360,600	99.2	0.027	0.002	0.01	0.53	0.24	---
11	♀	5,355,100	98.2	0.12	0.08	0.02	1.03	0.58	---
12	♀	1,351,200	93.5	0.22	0.31	0.05	4.03	1.82	---
13	♀	16,298,900	99.2	0.082	0.058	0.01	0.5	0.13	0.14
14	♀	9,601,400	99.6	0.07	0.038	0.01	0.23	0.02	0.014
27	♀	559,400	99.5	0.145	0.036	0.06	0.29	---	---

第4表 アブラザメ体各部の組織中のビタミンA含量 (USPU/gr)
 Table 4 The vitamin A content per gram of tissue in different parts.

試料 番号 No. of sample	性別 Sex	体 重 Body weight	肝 臓 Liver	腎 臓 Kidney	膵 臓 Pancreas	脾 臓 Spleen	肉 Flesh	卵 Egg	胎 児 Embryo
		gr	USPU/gr	USPU/gr	USPU/gr	USPU/gr	USPU/gr	USPU/gr	USPU/gr
1	♀	7,400	43,962	936	2,273	211			ナシ
2	"	6,700	41,452	958	2,058	201			"
3	"	7,600	18,180	236	304				"
4	"	6,900	26,500	89	4,615	236			"
5	"	7,020	10,568				12	30	"
6	"	7,870	13,300	401	163	5		33	34
8	"	6,890	17,574				19	77	ナシ
9	"	7,900	2,050	70	22			24.4	23.4
10	"	6,220	13,090	136	21				
11	"	6,500	6,466	217	287			63	ナシ
12	"	6,755	1,869	94	391	38			
13	"	7,650	20,485	381	1,046	129	15	45	29.6
14	"	6,570	16,191	233	418	71	8	15	3.7
15	"	4,400	3,260	116					
17	"	4,650	24,225				12	33	
19	"	1,980	309	26	7	25	3	0.96	ナシ
23	"	634	103	105	77				
24	"	525	105	18	66				
26	♂	2,225	872	51	56			ナシ	ナシ
27	"	1,300	1,377	23	40	31	3.3	"	"
28	"	1,400	1,300					"	"

第5表 各臓器のビタミンA含量の変動の相互関係
 Table 5 The proportional relationship of vitamin A content among different organs.

試料 番号 No. of sample	性別 Sex	体 重 Body weight	肝 臓 Liver	腎 臓 Kidney	膵 臓 Pancreas	脾 臓 Spleen
		g				
1	♀	7,400	43962 1	936 1	2273 1	211 1
2	"	6,700	0.945	1.02	0.905	0.953
3	"	7,600	0.414	0.252	0.134	—
6	"	7,870	0.303	0.429	0.072	0.024
9	"	7,900	0.047	0.075	0.0097	—
10	"	6,220	0.30	0.146	0.0093	—
11	"	6,500	0.147	0.232	0.126	—
13	"	7,650	0.467	0.407	0.460	0.611
14	"	6,570	0.369	0.249	0.184	0.335
26	♂	2,225	0.02	0.035	0.025	—
27	♂	1,300	0.031	0.025	0.018	0.147
12*	♀	6,755	0.045	0.100	0.172	0.180
19*	"	1,980	0.007	0.023	0.0031	0.119
23*	"	634	0.0023	0.112	0.034	—
24*	"	525	0.0023	0.019	0.029	—

第6表 アブラザメ体各部のビタミンA含量の個体差

Table 6 The individual difference of vitamin A content by parts of the body.

		a			b		
		組織1g中のビタミンA含量 V. A per gram of tissue		最大値 最小値	組織1g中のビタミンA含量 V. A per gram of tissue		最大値 最小値
		最大値 Maximum	最小値 Minimum		最大値 Maximum	最小値 Minimum	
		USPU/gr	USPU/gr		USPU/gr	USPU/gr	
肝 臓	Liver	43,962	103	426	43,962	1,869	24
膵 臓	Pancreas	4,615	7	659	4,615	21	219
腎 臓	Kidney	958	18	53	958	70	14
脾 臓	Spleen	236	5	47	236	5	47
肉	Flesh	19	3	6	19	12	1.6
卵	Egg	77	15	5	77	15	5
胎 児	Embryo	29.6	3.7	8	29.6	3.7	8

a: 幼魚から成魚まで種々の個体についての計算値 Calculated from various stages of development

b: 成魚の雌のみについての計算値 Calculated from mature female

第7表 同時期に漁獲され卵の成熟度を異にする個体間の肝臓中のビタミンA量の比較

Table 7 The vitamin A content in the liver of female dogfish* with eggs at various maturities.

試料番号 No. of sample	体 重 Body weight	肝 臓 中 総 A Total vitamin A in liver	卵 Egg		胎 児 Embryo	
			全 重 量 Total weight	1ヶ当重量 Average weight per egg	全 重 量 Total weight	1ヶ当重量 Average weight per embryo
	gr	USPU	gr	gr	gr	gr
8	6,980	10,983,840	550	33	ナ シ	
5	7,020	6,499,350	630	37	ナ シ	
9	7,900	2,424,500	780	49	748	44
13	7,650	16,160,000	470	38	885	68

* The sample caught in the same season.

例数が僅かであるが、卵や胎児の発育の程度と肝臓中のビタミンAの量との間に一定の関係は認められない。又前の第3表にも示した様に、卵や胎児中のビタミンAの総量は通常肝臓中のその1%にも達しない。寧ろ肝臓中のビタミンAの量の変動は肝臓中のビタミンAが、卵に移行したり、或は卵の発育に消耗される為と考え難い。

v) 肝油のビタミンD含量

数種の肝油についてビタミンDの定量を北里研究所藤田秋治氏に御願ひしたところ第8表の結果を得た。

vi) アブラザメの胃の内容物中のビタミンA

大型雌魚の胃の内容物のビタミンA含量を測定した結果を第9表に示す。

vii) 餌料中のAのアブラザメ体中に於ける蓄積に関する考察

先ずアブラザメの体重 1kg 当りに含まれるビタミンAの量を我々の得た試料につき図示してみると第1

図の如くなる。

図に於て雌については、体重 1kg 当りのビタミン A*は曲線 I に沿つて分布し、最大体重(雌に於ては約 7 kg)に達する迄は、ビタミン A の量は体重の増加と

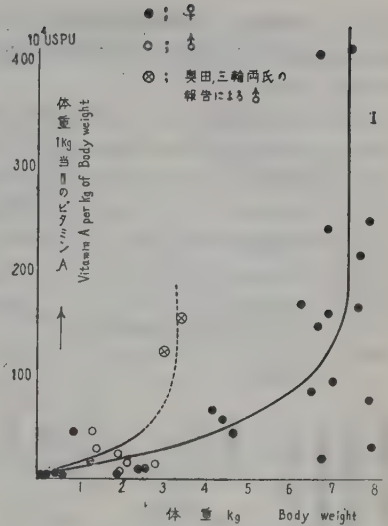
第 8 表 アブラザメ肝油のビタミン D 含量

Table 8 The vitamin D content in the liver oil* of dogfish.

試料番号 No. of sample	性別 Sex	肝油のビタミン D 含量 Vitamin D content in liver oil
8	♀	60 I.U./g
11	〃	60
12	〃	0
18	〃	0
29	♂	20

註. 肝油の採取はエーテル抽出法に依つた。

* Obtained by ether extraction



第 1 図 アブラザメの単位体重当りのビタミン A 量と体重との関係

Fig. 1 The weight-vitamin A relationship of dogfish.

第 9 表 アブラザメの胃内容物のビタミン A 含量

Table 9 The vitamin A content in food in stomachs of dogfish.

試料番号 No. of sample	性別 Sex	体 重 Body weight	胃 の 内 容 物 Contents of stomach				備 考
			全重量 Total weight	含油量 Oil cont.	油中ビタミン A V. A in oil	総ビタミン A Total V. A	
8	♀	6,980 g	107 g	1.12 %	7,780 USPU/g	9,320 USPU	キチジ (半ば溶解)
17	♀	4,650	160	2.15	570	1,960	イカ・キチジ (同上)
15	♀	7,020	130	1.61	2,880	6,020	溶解せるため不明

共に徐々に増加してゆくが、最大体重に達すると急激にビタミン A の量が增大してゆく事がわかる。雄に於ては通常得られる個体は体重約 2 kg のものが最大であつて、そのビタミン A 含量も低いものが大部分である為に、上記の雌について述べた様な関係は我々の試験の範囲では明瞭でないが、北海道水産研究所稚内支所の奥田、三輪両氏³⁾は体重 3 kg 内外の雄でビタミン A 含量の高いものを報告して居られ、仮に之をも併せて考えれば雄に於てもほぼ雌と相似な曲線が得られる (図中点線を以て示す)。

かくの如く雄に於ては一定限度の大きさやビタミン A 含量のもの (体重約 2 kg, ビタミン A 約 30 万 USPU/体重 1 kg 当) が通常漁獲されるものゝ大部分で、それ以上のビタミン A 含量を有するものは稀である事は、小名浜のみでなく他地方のアブラザメについても同様であるが³⁾此の理由として考えられる事は、アブラザ

* 肝臓のビタミン A 含量丈しか測定しなかつた個体に就ては肝臓中の総 A を全魚体の総 A と見なして計算した。

第 12 表 アブラザメに於ける餌料摂取量の計算値
 Table 12 The amounts of food necessary to accumulate vitamin A as plenty as dogfish has in its body.

アブラザメの体重 The body weight of dogfish	アブラザメ の魚体 1kg 中の総ビタ ミン A Total V. A per kg of dogfish	餌料中のビタミン A の 20% が アブラザメの体中に蓄積される とした場合の餌料の所要量 The amount of food if its 20% of vitamin A accumulated in the dogfish			同前 蓄積率 100% の場合 If 100% of food vitamin A was accumulated		
		スケソウダ ラの場合 Pollack	サバ, イカ 等の場合 Mackerel, Squid etc.	キチジ の場合 Rock cod	スケソウダ ラの場合 Pollack	サバ, イカ 等の場合 Mackerel, Squid etc.	キチジ の場合 Rock cod
1 kg 内 外	USPU 100,000	kg 1.3	kg 33	kg 417	kg 0.25	kg 6.6	kg 83
4 kg "	500,000	6.3	167	2,035	1.25	33	417
6 kg 内 外 で 体中に A の少いもの	800,000	10	266	3,335	2	53	667
6 kg 内 外 で 体中に A の多いもの	4,000,000	50	1,330	16,700	10	266	3,340

就いては今後の詳細な調査が必要であらう。

雄に就ては、雌に比し成熟年齢が短いか、或は蛋白質やビタミン A の利用率が低いかな等の差はあつても、
 卵、胎児等と同様にして説明が出来るものと考えられる。

摘 要

- 小名浜産のアブラザメに就いて体各部のビタミン A 含量を測定し次の結果を得た。
 - 各臓器脂質のビタミン A 濃度は肝臓、腎臓、脾臓、脾臓に高く、肉、卵等の脂質は濃度が低い。
 - 全魚体中の総ビタミン A の 98% 以上は肝臓中に存在する。卵、胎児等に含まれるビタミン A の総量は肝臓中のその 1% 内外に過ぎない。
 - 各臓器の単位重量当りのビタミン A 含量は、肝臓、腎臓、脾臓、脾臓の順に少なくなつて居り、又それらの臓器のビタミン A 含量は多くの場合、相互に比例的關係を保つて増減している。
 - 各臓器のビタミン A 含量に於ける個体差は、肝臓、脾臓に於て最も甚しく、腎臓、脾臓之に次ぎ肉、卵、胎児等に於ては遙に個体差が少い。
 - 肝油のビタミン D 含量を掲げた。
- 餌料中のビタミン A のアブラザメ体中に於ける蓄積について考察した。もし、アブラザメが主としてスケソウダラ若しくは之と同程度のビタミン A 含量を有する餌料を摂りそのビタミン A、蛋白質の蓄積率がウナギ、マス等の養殖に於けると同程度であると仮定すれば、アブラザメの肝臓のビタミン A 含量の大いなる個体差は結局年齢の相違に帰着する事を示した。

本研究に当り、ビタミン D を定量して頂いた藤田秋治博士、試料採集に尽力せられた山村彌六郎氏、実験に協力せられた衣巻豊輔氏、其他の方々に厚く謝意を表する。

なほ本研究費の一部は文部省科学研究費に依つた。

文 献

- 東 秀雄：日本農芸化学会誌 16, 1181, 昭和 15 年 (1940)。

- 2) 平尾・山田・菊地：日本水産学会誌，18，73，昭和 27 年 (1952)。
- 3) 奥田行雄・三輪勝利：北水試月報 8 (3)，昭和 26 年 (1951)。

Horizontal Mixing and Flow in a Boundary Area of the Kuroshio off Nojima-Zaki*

By

Toshiyuki HIRANO

(Tokai Regional Fisheries Research Laboratory)

Abstract: Variations in oceanographic conditions of the Kuroshio (a warm ocean current) observed in Zunan sea region have an important bearing upon the oceanographical conditions and fisheries off the coast of Sanriku as well as in Zunan sea region. For this reason, the oceanographical observations in this region have been held from time to time by the Section of Oceanography, the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory since January 1950. During four cruises in March, April, May and July 1950, the sectional observations were carried out in an area off Nojima-Zaki, extending from Sunosaki to Hachijo Island. Vertical distributions of water temperatures determined by the observations reveal that a boundary area between the warm-water mass of the Kuroshio and the cold-water mass of the Oyashio (a cold ocean current) is always outstanding and relatively stationary. It is supposed that stationariness of the boundary area is mainly caused by infusion of the Oyashio system which flows down southward along the Pacific coast of Japan.

With this view in mind the author reduced the equation of diffusion:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(A_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(A_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(A_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - u \frac{\partial T}{\partial x} - v \frac{\partial T}{\partial y} - w \frac{\partial T}{\partial z}$$

to the following approximate simplified equation

$$\begin{aligned} \frac{1}{t_{n+1} - t_n} & \left[\frac{T_{2,n+1} + T_{1,n+1}}{2} - \frac{T_{2,n} + T_{1,n}}{2} - (dT)_{s.p.} \right] \\ & = - \left(\frac{A}{l} + v \right) \left[\frac{T_{2,n+1} + T_{2,n}}{2} - \frac{T_{1,n+1} + T_{1,n}}{2} \right]. \end{aligned}$$

In addition to this equation some assumptions have been introduced into consideration so as to estimate the horizontal diffusivity, A , in the boundary area and the flowing velocity of the Oyashio system. The present study is intended to provide an approach towards enlightening the variations in oceanographic conditions of the Kuroshio in Zunan sea region.

The Kuroshio (a warm ocean current) is flowing along the Pacific coast of Japan through Zunan sea region and off Nojima-Zaki. Variations in oceanographic conditions of the Kuroshio in this region have an important bearing upon the oceanographical conditions and fisheries off the coast of Sanriku as well as in Zunan sea region. For this reason, the oceanographical observations in this region, chiefly along a sectional line extending from Sunosaki to Hachijo Island (Fig. 1), have been held from time to time by the Section of Oceanography, the Tokai Regional Fisheries

* Contributions from Tokai Regional Fisheries Research Laboratory B No. 90.

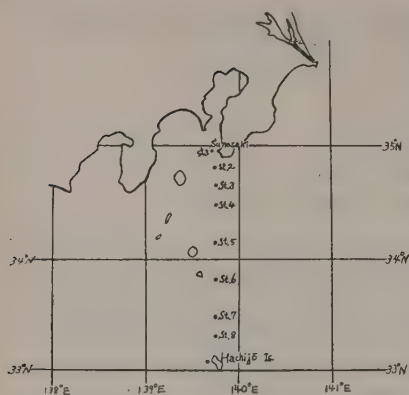


Fig. 1. Observational stations from Sunosaki to Hachijo Island.

Research Laboratory since January 1950. During four cruises in March 27~28, April 16~17, May 12~13 and July 10, 1950, the sectional observations were carried out along this line. Based on the vertical distributions of water temperatures determined by these observations (Fig. 2), the author studied the horizontal mixing and the flow in the boundary area of the Kuroshio in this region.

From these vertical distributions of water temperatures it is evident that in an area between Sts. 3 and 5 the temperature gradients are re-

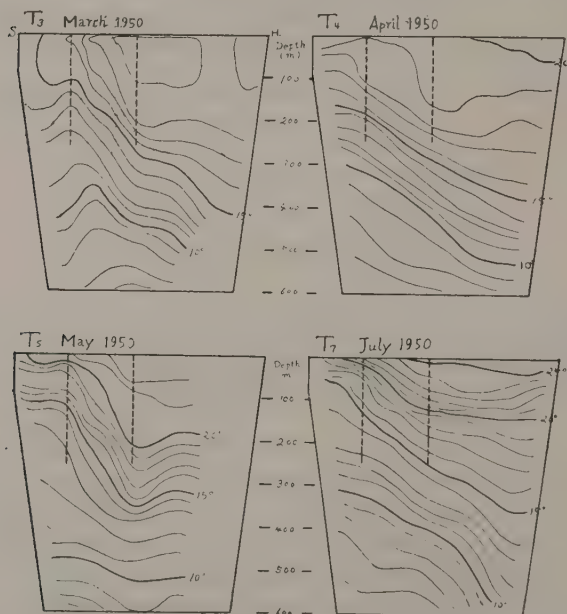


Fig. 2. Vertical distribution of water temperature from Sunosaki to Hachijo Island.

latively great. This area forms a boundary between the warm-water mass of the Kuroshio system and the cold-water mass of the Oyashio system. The velocity of the currents is great there owing to the great temperature gradients. In fact, it has been confirmed by difference between the fix and the dead reckoning of the vessel that there is a considerably swift surface current in this area. This rapid current is generally called the Kuroshio, and has been estimated about 30~40 miles in width in recent years.

Now, let us study on the hydrographical conditions of this area from the surface to a depth of about 200 m. It is considered that there must be presence of fairly great eddy conductions at such an area of relatively great temperature gradients as this. Moreover, values of the eddy conductivity seem to be great in view of the strong current in the area. In spite of these considerations, however, the temperature gradients in the area are relatively stationary (Fig. 3) except in winter when the boundary moves a little to the south. It might be assumed that stationariness of the boundary area was caused by inflow of warmer

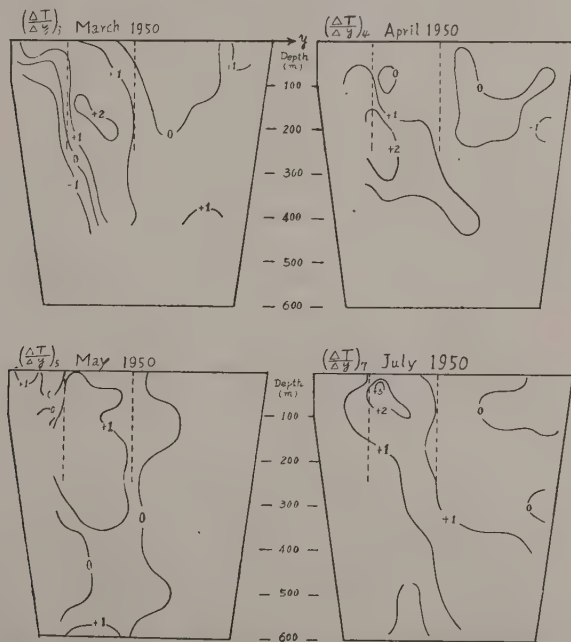


Fig. 3. Vertical distribution of water temperature gradient from Sunosaki to Hachijo Island.

waters into this region during the season begining in winter and lasting to summer when the temperature is rising. When the difference of the temperatures in the vertical distribution for two successive months is examined (Fig. 4), the temperature of the upper layers (down to a depth of 150 m) of the warm water mass rises with advancing seasons, but at the boundary the temperatures seem to have been lowered from those stood in the earlier month excepting for the temperature difference between March and April. The fact could not be explained by the above assumption. The author considers that stationariness of the temperature gradients in this area is mainly caused by infusion of waters of the Oyashio system which flows down southward along the Pacific coast of Japan. Now the temperature may be regarded as a scalar quantity of the diffusion in this area in proceeding the discussion.

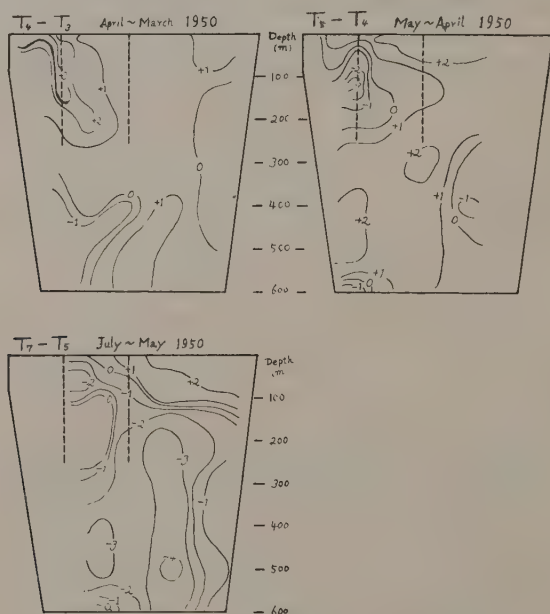


Fig. 4. Vertical distribution of difference of water temperature for two successive months from Sunosaki to Hachijo Island.

Choose the coordinate axes, in such a way that the x and y axes lie on the sea surface, where the x axis is the direction of the ocean currents flowing away, and the y axis the direction of the cold-water mass existing normally to

the x axis; and that the z axis directs vertically downwards from the surface. Thus the equation of diffusion governing the distribution of temperature T in sea waters is

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(A_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(A_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(A_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) - u \frac{\partial T}{\partial x} - v \frac{\partial T}{\partial y} - w \frac{\partial T}{\partial z}, \quad (1)$$

where t is the time; u, v and w are the current velocities in the directions of the x, y and z axes respectively; and A_x, A_y and A_z the coefficients of diffusion in the x, y and z directions respectively.

Now let us assume

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \quad w = 0$$

in this area as a first approximation. Furthermore, when the vertical mixing can be neglected, the equation (1) is

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(A_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) - v \frac{\partial T}{\partial y}. \quad (2)$$

Consider a section which has a unit length in the x direction and a width $l = y_2 - y_1$ in the y direction. Then, integrate every term of the equation (2) from y_1 to y_2 as follows:

$$\int_{y_1}^{y_2} \frac{\partial T}{\partial t} dy = -A_{y_2} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y_2} - A_{y_1} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y_1} - v [(T)_{y_2} - (T)_{y_1}], \quad (3)$$

where v is assumed constant in this section. It is considered that the great turbulences are generally caused by strong currents, and therefore the great values of the eddy diffusivity are associated with strong currents and the small values with weak currents. Thus, if we choose y_2 in the border of the cold-water mass of the Oyashio system in which the u is supposed small, we can assume $A_{y_1} \gg A_{y_2}$ and express the equation (3) as follows:

$$\int_{y_1}^{y_2} \frac{\partial T}{\partial t} dy = -A_{y_1} \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y_1} - v [(T)_{y_2} - (T)_{y_1}]. \quad (4)$$

Hereupon, let us transform

$$\left. \begin{aligned} A_{y_1} &= A \\ \left(\frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y_1} &= \frac{T_{y_2} - T_{y_1}}{l} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Moreover, as it is considered that the time change of the temperature in the vertical section, $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ represents the summation of the seasonal variations, $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{s.v.}$ and of the time change by diffusion and advection, $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{T.C.} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}$ of the equation (4) is

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{T.C.} = \frac{\Delta T}{\Delta t} - \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{s.v.} \quad (6)$$

Here, transformate $\frac{\partial T}{\partial t}$ and $(T)_{y_2} - (T)_{y_1}$ of the equations (6) and (5) for the convenience of calculations, as to:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{t_{n+} - t_n} \left[\left(\frac{T_{2,n+1} + T_{1,n+1}}{2} - \frac{T_{2,n} + T_{1,n}}{2} \right) - (\Delta T)_{s.r.} \right] \quad (7)$$

$$(T)_{y_2} - (T)_{y_1} = \frac{T_{2,n+1} + T_{2,n}}{2} - \frac{T_{1,n+1} + T_{1,n}}{2}, \quad (8)$$

where $T_{m,n}$ is the values of temperature in y_m at t_n . From the equations (7) and (8), the equation (4) is able to be transformed approximately to

$$\begin{aligned} \frac{l}{t_{n+} - t_n} \left[\frac{T_{2,n+1} + T_{1,n+1}}{2} - \frac{T_{2,n} + T_{1,n}}{2} - (\Delta T)_{s.r.} \right] \\ = - \left(\frac{A}{l} + v \right) \left[\frac{T_{2,n+1} + T_{2,n}}{2} - \frac{T_{1,n+1} + T_{1,n}}{2} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

An average of temperatures of the warm-water mass has been obtained for the period of each cruise (Fig. 5). If we calculate $(\Delta T)_{s.r.}$ from the temperatures just mentioned, the values of data in each observed layer can be replaced for each term of the equation (9) except the values of A and v . Fig. 6 gives distribu-

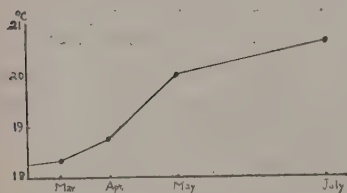


Fig. 5. Average temperature in upper layers of the Kuroshio.

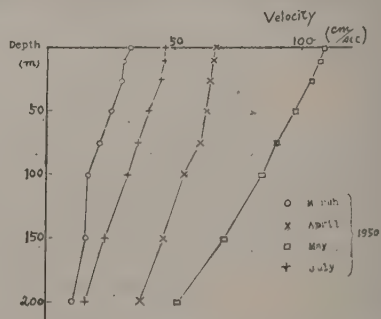


Fig. 6. The current velocities in the boundary area obtained by the dynamic calculation.

tions of the current velocities u in the boundary area which are obtained by the dynamic calculation. Providing $A \propto u$, assume that A at a depth of 200 m is smaller by half than A in the surface. This may be formulated as

$$A = A_0 \left(1 - \frac{z}{2 \times 200} \right), \quad (10)$$

where A_0 is the value of A in the surface. Further, it will be assumed:

$$\left. \frac{v}{z} \right|_{z=0} = 0. \quad (11)$$

The author has calculated the values of A and v from the equation (9), using

three combinations of the following assumptions; equations (10) and (11); $A = \text{const.}$ and (11); (10) and $v = \text{const.}$ (see the Table).

Table of the estimated values of A_0 and v .

	March~April 1950		April~May 1950		May~July 1950	
	A_0 cm ² /sec	v cm/sec	A_0 cm ² /sec	v cm/sec	A_0 cm ² /sec	v cm/sec
$A = A(z)$ $v _{z=0} = 0$	9.9×10^6	-0.4 ($z=200$ m)	9.6×10^6	-2.9 ($z=100$ m)	3.0×10^6	-0.7 ($z=200$ m)
$A = A(z)$ $v = \text{const.}$	14.5×10^6	-0.8	19.9×10^6	-1.8	10.3×10^6	-1.3
$A = \text{const.}$ $v _{z=0} = 0$	9.9×10^6	-1.3 ($z=200$ m)	9.6×10^6	-3.3 ($z=100$ m)	3.0×10^6	-0.9 ($z=200$ m)

Although the values of A and v in the table are more or less different depending on months and layers observed, they may be estimated at about following orders

$$A = 3.0 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{sec}$$

and

$$v = -0.4 \sim -3.3 \text{ cm/sec.}$$

The value of A is somewhat smaller than the values obtained previously. However, the value of A can be regarded as indicating only the order of magnitude. And this order of magnitude probably depends upon the size of the area in which observations are available. If the value of A would be greater, the absolute value of the velocity v would increase. For this reason we can not deny presence of the waters of the Oyashio system which flow down southward along the Pacific coast of Japan in this area.

In conclusion, it is estimated that from the above observational data the waters of the Oyashio system which flow down southward along the Pacific coast of Japan exist always in this area and their velocities are about 0.4~3.3 cm/sec or more. Dr. Uda (1935) and Dr. Koenuma (1939) calculated the velocity of the Oyashio in other ways. The former estimated about 2.8 cm/sec=1.4 mile/day, and the latter about 5.70 cm/sec.

The author has assumed at the beginning that the vertical mixing can be neglected. However, we have to discuss in future as to whether or not the term of the vertical mixing may be neglected.

The author wishes to express his appreciations to Mr. Nobuo Watanabe, Chief of the Section of Oceanography, for encouragement and help for this work. The author extends his thanks to the crews of the Tenyomaru, the

Soyomaru, the Shinyomaru and the technical personnel who engaged in the observations in this region.

References

- Koenuma, K. 1939: Kuroshio no Kenkyu; Kita Taiheiyo nanseibu no chosa No. 3 (Studies on the Kuroshio; Hydrographical Observations in the South-Eastern Region of the North Pacific.) *Kaiyokishodai Iho (Bull. Mar. Meteor. Obser.)* No. 127.
- Sverdrup, H.U. 1942: The waters off the coast of Southern California March to July, 1937. *Bull. Scripps Ins. Oc.* Vol. 4, No. 10.
- Sverdrup, H.U. et al 1946. *The Oceans.*
- Uda, M. 1935: Tohoku kaiku no chureisui no bumpu, sein, undo ni tsuite. (On distribution, causes and moments of the cold-water mass in the middle layers of Tohoku sea region.) *Umi to Sora*, Vol. 15.

An Attempt to Correct Errors of the Sounding Caused by Wire Inclination*

By

Toshiyuki HIRANO

(Tokai Regional Fisheries Research Laboratory)

Abstract: It has been well admitted in oceanographical surveys that a reading of the wire-gauge does not always indicate the true depth of a sounding layer because of inclination of the sounding wire caused by ocean currents and winds. In order to correct errors resulted from the slope of the wire the writer has made an attempt to estimate curving patterns of the sounding wire under water and to draw the correcting curves, using data on the falling velocity of a messenger, which was obtained by Watanabe (1943), on the basis of the equation of motion of a naturally falling body.

It is hoped that this attempt would be of help for drawing some more correcting curves with better accuracy.

§ 1. Introduction

When carrying out the oceanographical surveys, a reading of the wire-gauge does not always indicate the true depth of a sounding layer because of inclination of the sounding wire caused by ocean currents and winds. Many papers have been published in regard to various methods in the effort to correct errors resulted from the slope of the wire. The writer has made an attempt to estimate curving patterns of the sounding wire under water and to correct errors of the sounding, using data on the falling velocity of a messenger obtained by Watanabe (1943) in the oceanographical observations of the Japan Sea in May and June, 1941.

2. The equation of motion of the messenger falling under water

i) The motion of a messenger falling down along the sounding wire can be regarded to approximate the motion of the falling body along a wire under water on which only gravity acts, providing that the friction between the wire and the messenger is negligibly small. Then the equation of motion is approximately written by

$$m \frac{dv}{dt} = mg \cos \theta - \kappa v^2, \quad (1)$$

where v is the velocity of the messenger along the wire, t the time, κ the

* Contributions from Tokai Regional Fisheries Research Laboratory B No. 91.

coefficient of the viscosity resistance, m the mass of the messenger, g the acceleration of gravity, and θ the angle of inclination. (But, in an exact sense, θ is the function of depth.)

ii) In the observation on board, as a messenger is sent from some heights above the surface (from a height of 2 m in the Soyo-maru), it falls through the air until reaching the sea surface. In such a case, assuming $\kappa=0$, the equation (1) is

$$\frac{dv}{dt} = g \cos \theta. \quad (2)$$

In the case of natural falling, solving the equation (2), the velocity v of the messenger being about to dive into water is

$$\bar{v} = \sqrt{2\bar{S}g \cos \theta}, \quad (3)$$

where $\bar{S}$ is the length of the wire from the starting point of the messenger to the sea surface, providing that θ is constant.

iii) Next, if the messenger is falling with a uniform velocity after passing a certain length of the wire the equation (1) is

$$mg \cos \theta - \kappa v^2 = 0. \quad (4)$$

Now, putting $K = \frac{\kappa}{m}$, from the equation (4) the terminal velocity v of the falling messenger is expressed by

$$v = \sqrt{\frac{g \cos \theta}{K}}. \quad (5)$$

iv) From the equation (1) under the fact that the falling messenger must have passed the S length from the surface to a certain point along the wire for the time t , S is formulated

$$S = \frac{1}{K} \log \frac{\bar{v} - v}{2v} \left(\frac{\bar{v} + v}{\bar{v} - v} \exp(vKt) - \exp(-vKt) \right), \quad (6)$$

where θ is assumed to be constant, but in an exact sense, the function of S .

§ 3. Calculation and discussion on the Value of K

Supposing $\cos \theta \doteq 1$ when the angle of the wire inclination is $0^\circ \sim 9^\circ$, it is deduced from Table 1 that the average time required for the messenger in travelling along the wire in depths more than 100 meters from the surface is about 23.5 sec per 100 meters until reaching the end of the wire. Because, as indicated in Table 1,

$$\begin{aligned} & \frac{46.9^{a)} \text{ sec} - 23.4^{b)} \text{ sec}}{2} = 23.5 \text{ sec} \\ & \frac{117.5^{c)} \text{ sec} - 46.9^{a)} \text{ sec}}{3} = 23.53 \text{ sec}, \end{aligned}$$

Table 1. Number of observations, average, maximum and minimum of time required in falling of the messenger No. 6.*

Interval of wire	Inclination Time	0°—9°	10°—19°	20°—29°	30°—39°	40°—49°
0 m	21 sec	1	1	—	—	—
	22	1	—	—	—	—
	23	31	13	—	—	—
	24	8	11	6	1	—
	25	3	3	7	4	—
100						
Average time		23.4	23.5	24.5	24.8	—
Maximum & minimum		25~21	25~21	25~24	25~24	—
0 m	44 sec	1	1	—	—	—
	45	2	—	—	—	—
	46	4	1	—	—	—
	47	8	6	3	—	—
	48	2	5	3	—	—
	49	—	3	6	1	—
	50	1	2	1	2	1
	51	—	—	2	1	1
	52	—	—	1	1	—
	53	—	—	1	—	—
	54	—	—	—	1	1
	55	—	—	—	—	—
	56	—	—	—	—	1
	57	—	—	—	—	1
200						
Average time		46.9	47.7	49.2	51.7	53.6
Maximum & minimum		52~44	50~44	53~47	54~49	57~50
0 m	115 sec	3	—	—	—	—
	116	2	—	—	—	—
	117	5	—	1	—	—
	118	1	3	—	—	—
	119	4	1	—	—	—
	120	1	1	1	1	—
	121	—	2	3	—	—
	122	1	5	1	—	—
	123	—	—	1	2	—
	124	—	1	—	2	—
	125	—	—	1	1	1
	126	—	—	—	1	—
	127	—	—	1	1	1
	128	—	1	1	—	1
	129	—	—	—	1	—
	130	—	—	—	—	—
	131	—	—	—	—	1
	132	—	—	—	—	—
	133	—	—	—	—	—
	134	—	—	—	—	1
500	135	—	—	—	—	1
	136	—	—	—	—	1
Average time		117.5	121.2	122.5	124.6	130.7
Maximum & minimum		122~115	128~118	128~117	129~120	136~125

* Source: Shisui No. 6 no rakka shoyojikan no kansoku kaisuu, saidaichi to saishochi oyobi heikin rakka shoyojikan, translated as above; Watanabe (1943).

- a) The average time required from the surface to a depth of 200 m.
- b) The average time required from the surface to a depth of 100 m.
- c) The average time required from the surface to a depth of 500 m.

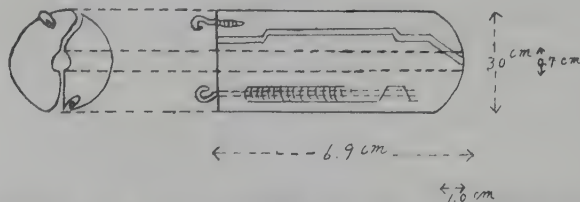
Using the value of the time required in falling of the messenger for a length of 100 meter, K is deduced from the equation (5)

$$K = \frac{g}{v_0^2} = \frac{980}{\left(\frac{10000}{23.5}\right)^2} = 54.12 \times 10^{-4} \quad (7)$$

where v_0 is the terminal velocity when the wire inclination is 0.

In the above calculation we have roughly obtained the value of K by use of the data shown in Table 1. However, we must discuss whether the equation (1) would satisfy the case of our problem, and whether the value of κ in the equation (1) is probable.

Fig. 1. The messenger No. 6.



As shown in Fig. 1, the messenger No. 6 may be regarded as a cylinder of which the sectional area is $\frac{\pi}{4} (3^2 - 0.7^2) \text{ cm}^2$, the length 6.9 cm, and the mass 321 g. Now the falling velocity of this messenger may be estimated about 10000/25 cm/sec 400 cm/sec on the basis of Table 1. Assuming the kinematic viscosity ν of sea water be about $0.013 [L^2 T^{-1}]$, Reynolds' number is

$$R = \frac{d \cdot v}{\nu} = \frac{12}{13} \times 10^5,$$

where d is the diameter of the messenger.

When the messenger is regarded as a cylinder, it is considered on the basis of experiments that the coefficient of the viscosity resistance to the values (the order of 10^5) of Reynolds' number is almost constant, and that the resistance force is proportioned to a square of the velocity v . The resistance force D is generally

$$D = \frac{\rho}{2} v^2 c_x \frac{\pi}{4} d^2, \quad (8)$$

where c_x represents the coefficient of the resistance and is considered about 0.85 in the case of a cylinder such as the messenger No. 6, and where ρ the density of sea water.

K is calculated from the equation (8) as:

$$K = \frac{\kappa}{m} = \frac{\rho}{2} c_x \cdot \frac{\pi d^2}{4 m} \doteq 91 \times 10^{-4}.$$

When compared the value of K obtained above with that of the equation (7), they belong to the same order, but do not agree in the values. This difference in the values of K themselves may be resulted by the fact that the messenger has been regarded as a cylinder, and that the messenger slides down the wire (see: Ōyō Ryūtairikigaku, Applied Hydrodynamics, by B. Fujimoto).

§ 4. Estimation on curving patterns of the sounding wire under water.

i) The falling velocity of the messenger is considered uniform under water deeper than 100 metres in the case of the sounding wire being inclined at $0 \sim 9^\circ$. Therefore, let us assume that the falling velocity of the messenger is also approximately uniform in the wire inclination at θ , and that the sounding wire keeps a constant inclination in a straight line from a 100 m depth to a 200 m depth and from a 200 m depth to a 500 m depth. Consequently by means of the equations (5) and (7)

$$\begin{aligned} v^2 &= v_0^2 \cos \theta \\ \therefore \theta &= \cos^{-1} \left(\frac{v}{v_0} \right)^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Thus, we can calculate numerical values of θ from values of v_0 and respective v obtained by the above assumptions and data. If it takes time τ_0 and τ respectively when the messenger falls at velocities of v_0 and v for a depth of 100 m, the equation (9) is

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{\tau_0}{\tau} \right)^2 = \cos^{-1} \left(\frac{23.5}{\tau} \right)^2. \quad (10)$$

ii) As the falling messenger cannot be supposed to have a uniform velocity as far as a depth of about 100 meters from the surface, we have to adopt the equation (6). Estimating $t \doteq 23$ sec in the term $\exp(-\nu K t) = e^{-\nu g K \cos \theta t}$ in the equation (6), $\nu K t$ may approximate to 121.7. Therefore, let us neglect the term $\exp(-\nu K t)$ in the equation (6), then

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{K} \log \frac{\bar{v} - \nu}{2\nu} \left(\frac{\bar{v} + \nu}{v - \nu} \exp(\nu K t) \right) \\ \therefore SK &= \log \frac{\bar{v} + \nu}{2\nu} + \nu K t. \end{aligned} \quad (11)$$

From the equations (3) and (5)

$$\left. \begin{aligned} \bar{v} &= \sqrt{2S \cdot g} \sqrt{\cos \theta} = \bar{v}_0 \sqrt{\cos \theta} \\ v &= v_0 \sqrt{\cos \theta}, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

where $v_0 = \sqrt{2S \cdot g}$ is the velocity of the messenger being about to dive into water when the inclination of the sounding wire is zero, and where θ is the wire inclination with which the messenger drops through the air.

Now, assuming $\sqrt{\cos \theta} \doteq \sqrt{\cos \theta}$,

$$\frac{v+v}{2v} = \frac{v_0+v_0}{2v_0}$$

Then the equation (11) is

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{SK - \log \frac{v_0+v_0}{2v_0} \frac{1}{t}}{Kv_0} \right)^2 \quad (13)$$

Using the equations (10) and (13), values of the wire inclination θ for depths at each interval which correspond to the wire inclinations of the surface are obtained by the average values of the time required in falling of the messenger (Table 2).

Table 2. Values of the sounding wire inclination for each depth interval.

Wire inclination at the surface	10°~19°			20°~29°			30°~39°			40°~49°		
Depth read by gauge	^m 0~100	^m 100~200	^m 200~500	^m 0~100	^m 100~200	^m 200~500	^m 0~100	^m 100~200	^m 200~500	^m 0~200	^m 200~500	
Average time in falling 100 m	sec 23.5	sec 24.2	sec 24.5	sec 24.5	sec 24.7	sec 24.4	sec 24.8	sec 26.9	sec 24.3	sec (53.6)*	sec 25.7	
Wire inclination	18°19'	19°26'	23°04'	29°08'	25°09'	21°57'	31°31'	40°15'	20°45'	41°40'	33°16'	

* Average time required in falling 200 m.

From the values of the wire inclinations under water obtained above, the writer has drawn curving patterns of the sounding wire under water with the solid lines broken at points (Fig. 2) and deduced the correcting curves from these patterns (Fig. 3).

Let us compare these values of the correcting curves with: (A) the correcting values deduced from the cosine calculation; (B) the values of the correcting curves being used by the Hydrographic Office, Maritime Safety Agency, Japan; and (C) the values of the correcting curves obtained by Fukutomi's Method respectively (Table 3). The values obtained here fairly agree:

- 1) at such shallow depths as of 100 and 200 meters, with (A) more than (B) and (C);

Table 3. Comparison of various correcting values for the sounding.

Depth read by gauge Inclination at the surface		100 m	200 m	300 m	400 m	500 m
15°	A	3.4 m	6.8	10.2	13.6	17.1
	B	4.0	8.0	11.5	14.0	17.0
	C	approx. 1.0	approx. 2.5	4.0	6.0	8.0
	D	4.5	10.0	18.0	26.0 (23.5)	34.0 (31.5)
25°	A	9.4	18.7	28.1	37.5	46.9
	B	8.0	15.3	22.0	29.0	34.5
	C	3.0	7.0	12.0	16.0	21.0
	D	12.4 (10.0)	22.0	29.5	36.0	43.0
35°	A	18.1	36.2	54.2	72.3	90.4
	B	12.5	24.5	36.5	47.0	57.0
	C	7.0	15.0	24.0	32.0	42.0
	D	14.0 (16.0)	38.0 (35.5)	44.0	50.0	57.0
45°	A	29.3	58.6	87.9	117.2	146.5
	B	18.5	36.0	53.0	68.5	83.5
	C	12.0	26.0	43.0	59.0	78.0
	D	24.0	48.0 (50.0)	63.0	75.5	93.0

A : The correcting values deduced from the cosine calculation.

B : The values of the correcting curves being used by the Hydrographic Office, Mari. Saf. Agen. Japan.

C : The values of the correcting curve obtained by Fukutomi's method.

D : The values calculated by the falling velocity of the messenger.

- 2) at depths of 300 meters and deeper, with (A) when the wire is inclined at 25° on the surface, and with (B) at other inclinations. However,
- 3) in case of the wire inclination as small as 15° on the surface, our values are greater than these three values, (A) (B) and (C) ;
- 4) the values of (C) in general are so small as compared with the others.

At the end of this paper, the writer wishes to express his hearty thanks to Mr. Watanabe for encouragement and support, and to Dr. H. Miyamoto for valuable suggestions, rendered in carrying out this present work.

Fig. 2. Patterns of the sounding wire. Solid lines are patterns of the wire for inclinations at $10^{\circ} \sim 19^{\circ}$, $20^{\circ} \sim 29^{\circ}$, $30^{\circ} \sim 39^{\circ}$, $40^{\circ} \sim 49^{\circ}$ at the surface; dotted lines are these extended down from the surface with constant inclinations at 15° , 25° , 35° 45° .

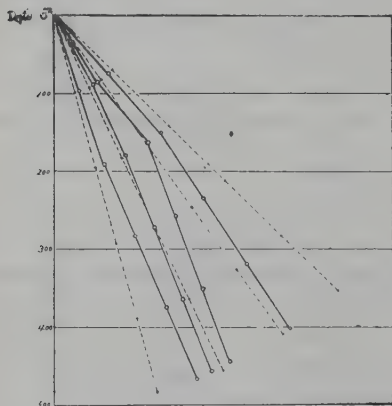
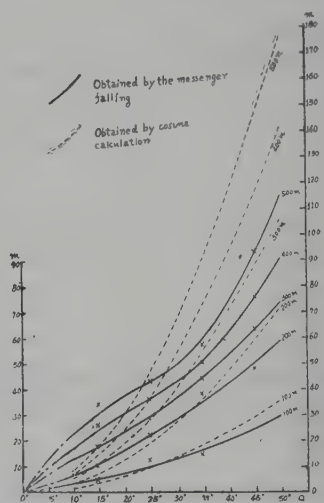


Fig. 3. Correcting curves of the sounding.



Reference

- (1) Fukutomi, K. 1943: Sokushinkosaku no keisha kara fuuatsuryu matawa kairyu no kinjiteki-suiteiho. (The method of approximate estimation of the drift or ocean currents by the wire inclination.) *Jour. Oce. Soc. Jap.* Vol. 2 No. 3.
- (2) Hidaka, K. & Sakata, M. 1942: Suichu ni okeru kosaku no katachi ni tsuite. (On the patterns of the sounding wire under water.) *Jour. Oce. Soc. Jap.* Vol. 2 No. 1.
- (3) Hishida, K. 1949: Suichu ni okeru kosaku no katachi ni tsuite. (On the patterns of the sounding wire under water.) *Jour. Oce. Soc. Jap.* Vol. 5 No. 1.
- (4) Uda, M. 1934: Kosaku no keisha ni yoru sokushin sonota no gosa ni tsuite. (On the errors of the sounding and others caused by the inclination of the sounding wire.) *Umi to Sora* Vol. 14 No. 4.
- (5) Watanabe, N. 1943: Shisui no rakkasokudo no sokutei. (The measurements of the falling velocity of the messenger.) *Umi to Sora* Vol. 23 No. 6.
- (6) Wüst G.: Thermometrische Tiefenmessung. *Deutsch-Atlantische Expedition "Meteor"*. Bd. IV Erster Teil.

魚類體中のビタミン A の消長に関する研究 Ⅱ.

鯨類體中に於けるビタミン A の分布

東 秀 雄・平 尾 秀 一・清 水 和 子

山田充阿彌・菊 地 嶺

(東海区水産研究所)

Studies on Fluctuation of the Vitamin A Content in Fishes—II.

Study on Vitamin A in Sharks

Hideo HIGASHI, Shuichi HIRAO, Kazuko SHIMIZU

Juami YAMADA and Ryô KIKUCHI

Using various species of sharks we determined the vitamin A content of their internal organs. The results are very similar to those obtained from the vitamin analysis of the dogfish reported in the previous paper (*Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, Vol. 18, No. 7, 310 1953).

- 1) The vitamin A content in the lipids of liver, kidney, pancreas, and spleen is far higher than that of the other organs and tissues. The vitamin A content per gram of each tissue decreases in order of the liver, kidney, pancreas and spleen. The liver contains more than 95 percent of total vitamin A in the body of sharks (Tables 1, 2, 3).
- 2) Sharks, even in case of some species which are poor in vitamin A, have at least nearly 10,000 USPU/kg of the body weight. In view of the case of the dogfish, sharks in general seem to have necessary of that of vitamin A at a minimum for their life (Tables 1, 4).
- 3) The vitamin A content in the eggs is fairly constant among different individuals of the same species, but varies considerably in different species of sharks. This fact may justify an assumption that the vitamin A requirement differs depending on species of sharks.
- 4) The kidney, pancreas and spleen of sharks can be utilized as the material of food containing a high vitamin concentration.

前報¹⁾に於いて著者等はアブラサメに就いて魚体各部のビタミン A 含量を測定して、その分布状態と消長とについて報告し、又肝臓中のビタミン A と餌料との関係について考察を行つたが、他の鯨類についてもアブラサメに於けるとほぼ同様の結果が得られた。これをとりまとめて報告する。実験の方法については前報と同様である。

実 験 結 果

1. 鯨類体各部の脂質中のビタミン A 濃度

種々の鯨類について体各部の脂質中のビタミン A 濃度を測定した結果を第 1 表に示す。各臓器の脂質中のビタミン A 濃度は肝臓、腎臓、脾臓、膵臓に高く、肉、卵巣等の脂質に於いては遙かに低い事はアブラサメの場合に於けると同業である。肝油中にスクアレンを多く含む鯨類は(カエルサメ*以外の)然らざるものに比

1952 年 11 月 23 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 92 号(印刷費負担)

* 深度 500~600 米の海底で漁獲せられるが他の深海産鯨類と異り肝油のビタミン A 濃度が相当に高い。

して肝油のビタミンA濃度は遙かに低いが上記の關係はやはり同様である。

腎臓、脾臓等の利用の面を考えると、小型の鰲類に於いては臓器自体が小さいからビタミン油原料としては価値が少いが、ビタミンAに富む加工食品等の原料として注目してよい。又シュモクザメの如き大型の鰲類に於いてはこれらの臓器も相当大きいからビタミン油の原料としても利用価値があるであろう。

2. 各組織に於けるビタミンAの量と分布

魚体の各組織についてその1瓦当りのビタミンA含量を計算すれば第2表が得られる。

第2表 鰲類各組織1瓦中のビタミンA含量
Table 2 The vitamin A content per gram of tissue of various sharks.

魚 種 Species	体 重 Body weight	肝 臓 Liver	腎 臓 Kidney	脾 臓 Pancreas	脾 臓 Spleen	卵(熟卵) Egg
		USPU	USPU	USPU	USPU	USPU
白シュモクザメ	75,000 ^g	24,400	4,000	81	—	ナ シ
赤シュモクザメ	75,000	9,550	77	—	—	ナ シ
ド タ プ カ	30,000	1,830	12	3	8	ナ シ
ヨ ゴ レ ザ メ	34,000	780	26	9	—	ナ シ
ヨ シ キ リ ザ メ	51,300	9,430	164	25	±	ナ シ
ツ ノ ザ メ	5,170	2,260	—	82	1	—
ツ マ リ ツ ノ ザ メ	11,800	3,260	53	83	14	19
カ エ ル ザ メ	15,000	8,750	427	444	212	284
ア イ ザ メ	8,000	255	16	85	61	ナ シ
ア イ ザ メ	9,000	76	17	95	69	ナ シ
ビ ロ ード ザ メ	540	315	2	9	2	ナ シ
ユ メ ザ メ	7,600	203	4	—	±	—
ユ メ ザ メ	9,800~7,000	—	—	—	—	5.2~6.3
ヘ ラ ツ ノ ザ メ	7,600	466	—	—	—	14.6

各臓器の1瓦当りのビタミンA含量は表層性の鰲類及びカエルザメに於いては、アブラザメの場合に於けると同様に肝臓、腎臓、脾臓、脾臓の順序となつている事が認められる。カエルザメ以外のスクアレンを多量に含む鰲類に就いては測定例も少いが、肝臓以外の諸臓器のビタミンA含量の順位は我々の試験の範囲では明瞭でなかつた。

又体各部に於けるビタミンAの分布を全魚体のそれに対する%で表わせば第3表の如くであつて、大抵の場合総ビタミンAの95%以上が肝臓中に存在している事が認められる。これも前報に述べたアブラザメに於けると同様である。

3. 単位体重当りのビタミンA含量

我々の測定した多種の鰲類について体重1kg当りのビタミンA含量を計算すれば(肝臓のビタミンA含量を測定したものについては肝臓中の総ビタミンA量を全魚体のそれと見做して計算した)第1表の末項及び第4表の末項に示す様に、最低モミチザメ(幼魚)の5,000 USPU/kgから最高シュモクザメ(老魚)の4,980,000 USPU/kg迄の数値が得られる。最高の値については暫く措くとして、最低の値について考えてみると、スクアレンを含む鰲類の様に肝油中のビタミンA濃度の稀薄な種類に於いても(第1表、アイザメ合、ユメザメ、ミツクリザメ等の如き)10,000 USPU/kg以上のビタミンAを保有して居り、この数値は前

第3表 鯨類体各部に於けるビタミンAの分布
Table 3 The distribution of vitamin A in various organs of sharks.

魚 種 Species	体 重 Bo dy weight	肝 臓 Liver	腎 臓 Kidney	膵 臓 Pancreas	脾 臓 Spleen	肉 Flesh	卵(熟卵) Egg
		%	%	%	%	%	%
白シュモクザメ	75,000 ^g	99.95	0.009	0.003	—	—	—
ド タ ブ カ	30,000	83.9	0.08	0.005	0.003	16.7	ナ シ
ヨ ゴ レ ザ メ	34,000	97.6	0.3	0.02	—	1.9	ナ シ
ヨ シ キ リ ザ メ	51,300	99.9	0.07	0.009	±	—	ナ シ
ツ マ リ ツ ノ ザ メ	11,800	99.1	0.05	0.02	0.005	0.33	0.48
カ エ ル ザ メ	15,000	96.9	0.1	0.03	0.01	—	2.9
ア イ ザ メ	8,000	99.1	0.03	0.4	0.5	0	ナ シ
ア イ ザ メ	9,000	98.2	0.53	0.9	0.98	—	ナ シ
ビ ロードザメ	540	99.8	0.17	0.02	0.02	0	ナ シ

鯨のアブラザメに於いて我々の得た最低値 10,000 USPU/kg とは一致する。つまり鯨類に於いては種類を問わず最低 5,000 乃至 10,000 USPU/kg 程度のビタミンAは生活上保有する必要があるのであろう。

4. 卵のビタミンA含量

アブラザメに於いては熟卵中のビタミンA含量は肝臓のそれに比し個体差が極めて少く、むしろは一定していると見られる事を先に述べたが、其他の鯨類については我々の測定例が少ないので此の關係は十分明らかではないが、ユメザメに於ける3例では其の含量は殆ど等しかつた。然し之とカエルザメとを比較すると(第2表)卵のビタミンA含量は数十倍も異つてゐる。熟卵中には、ほど必要な丈のビタミンAを含むものと考えられるから、魚種によつて卵のビタミンA含量に差のある事は、ビタミンAの要求量、消費量が魚種によつて異なる事を示唆するものではあるまいか。

又卵中に含まれるビタミンAの総量は肝臓のその数%にしか当らない事も(第3表)アブラザメに於けると同様である。

5. 各種鯨肝油のビタミンA濃度

この項の内容は本報告の表題とは稍離れるが、今迄に報告された事の少い鯨類の肝油のビタミンA濃度について第1表に掲げたもの以外に我々の測定した例を第4表に示した。

肝臓をそのまま加熱して採取した肝油(炒取肝油)と、炒取肝油を採取した残渣から溶剤で抽出した肝油(抽出肝油)とはビタミンAの濃度が著しく異なる事は一般に知られた事であるが、深海産鯨類肝油に於いてはこの両者の濃度の差が他の鯨類に於けるよりも一層甚しい様である。

摘 要

1. 前報に報告したアブラザメ以外の鯨類について体各部のビタミンA含量を測定した。脂質中のビタミンA濃度は肝臓、腎臓、膵臓、脾臓に於いて高く、又各組織の単位重量当りのビタミンA含量は多くの鯨類に於いて肝臓、腎臓、膵臓、脾臓の順序であり、又全魚体のビタミンの総量の95%以上が肝臓中に存する事、アブラザメに於けると同様である。
2. 体重1kg当りのビタミンAは、其の含量の少い魚種に於いても最低10,000 USPU/kg 内外であつて、前報のアブラザメの例と併せて、鯨類に取つては少く共この程度のビタミンAは生活上必要なのであ

らう。

3. 卵（熟卵）のビタミンA含量は同じ魚種に於いては個体差が少いが、魚種が異れば其の含量は相当に異なる。この現象はビタミンAの要求量、消費量が魚種に依つて異なることを示すものであろう。
4. 鮫類の腎臓、脾臓、脾臓等はビタミンAに富む加工食品の原料として注目してよい。
5. 各種鮫肝油のビタミンA濃度を上げた。

本研究に当り御助言を賜つた阿部宗明博士、試料採集に尽力せられた各位に厚く謝意を表する。
なお本研究費の一部は文部省科学研究費に依つた。

文 献

- 1) 東 秀雄, 外: 日本水産学会誌, 18, 310, (1953)

第 1 表 鮫 類 体 脂
Table 1 The vitamin A

魚 種 Species	性別 Sex	全 長 Total length	体 長 Body length	体 重 Body weight	肝 臟 Liver			腎 臓 Kidney
					重 量 Weight	含 油 量 Oil cont.	油中 A V. A in oil	重 量 Weight
白シュモクザメ <i>Sphyrna zygaena</i> (LINNÉ)	♀	—	200	Ca. 75,000	5,400	36.6	66,600	—
赤シュモクザメ "	♀	—	160	Ca. 75,000	3,500	58.0	16,450	—
ド タ プ カ <i>Carcharias brachyurus</i> (GÜNTHER)	♂	171	127	30,000	600	5.3	34,800	90
ヨゴレザメ —		191	139	34,000	2,100	炒取 (a) 29.4	1,890	196
						抽出 (b) 6.6	2,080	
ヨゴレザメ —	♂	179	133	—	—	炒取 (a)	1,510	254
						抽出 (b)	4,560	
ヨシキリザメ <i>Prionace glauca</i> (LINNÉ)			200	51,300	3,100	49.7	18,940	116
ヨシキリザメ "	♂	253	188	Ca. 50,000	1,500	4.5	222,000	432
ツマリツノザメ <i>Squalus brevirostris</i> TANAKA	♀	122	100	11,800	1,385	煮取 (c) 62.1	4,330	35
						抽出 (b) 13.5	5,225	
ツノザメ <i>Squalus mitsukurii</i> (JORDAN & FOWLER)	♀	92.5	74	5,170	659	64	3,560	
カスザメ <i>Squatina japonica</i> ELEEKER	♀	—	—	—	500	炒取 (a) 53.3	1,360	21.7
						抽出 (b) —	5,000	
カスザメ "	♀	—	—	—	485	炒取 (a) 54.5	6,300	25.8
アイザメ <i>Dalatias atromarginatus</i> (GARMAN)	♀	105	89	Ca. 8,000	1,700	炒取 (a) 76.5	197	22
						抽出 (b) 9.0	1,180	
アイザメ "	♂	112.5	97	Ca. 9,000	2,100	炒取 (a) 76.0	585	51
						抽出 (b) 10.5	2,970	
ピロードザメ <i>Scymnodon squamulosus</i> (GÜNTHER)		—	36.5	540	92	炒取 (a) 60	530	3.2
ユメザメ <i>Centroscymnus owstoni</i> GARMAN	♀	112	92	9,500	2,500	炒取 (a)	92.5	
ユメザメ "	♀	120	95	9,800	1,950	炒取 (a)	94.3	
ユメザメ "	♀	105	88	7,000	1,320	炒取 (a)	295	
ユメザメ "	♀	100	78	7,600	2,300	全量抽出 61	436	33
カエルザメ <i>Heteroscymnus longus</i> TANAKA	♀	128	106	15,000	1,600	炒取 (a) 80	10,000	36.5
						抽出 (b) —	22,700	
ミツクリザメ <i>Mitsukurina owstoni</i> JORDAN	♀	251	169	42,050	5,400	56.8	235	
カグラザメ <i>Hexanchus griseus</i> (GMELIN)		189	130	35,250	4,970	炒取 (a) 62.4	398	
						抽出 (b) 14.0	850	

a: Extracted by roasting.

b: Extracted with ether from the roasted residue.

c: Extracted by boiling.

部のビタミンA含量
Content in the various organs of sharks

魚種 Species	膵臓 Pancreas				脾臓 Spleen				その他の臓器 Other organs and tissues				魚体中の総V.A. 体重量 (kg.) Total V. A. Body weight	備考 Date and fishing ground
	油中A V.A. in oil % USP/ gr	重量 Weight gr	含油量 Oil cont. %	油中A V.A. in oil % USP/ gr	重量 Weight gr	含油量 Oil cont. %	油中A V.A. in oil % USP/ gr	重量 Weight gr	含油量 Oil cont. %	油中A V.A. in oil % USP/ gr	重量 Weight gr	含油量 Oil cont. %	Total V. A. Body weight	
0.25	86,800	54.3	0.2	40,230									1,830,000	1950, 8月 紀伊勝浦
0.23	23,150												477,000	同上
0.38	3,200	23	0.28	950	45	0.7	1,100	肉 Flesh		0.44	2,800		37,000	1950, 4月 24°30' 144°15', 深度
0.44	5,870	34	1.87	474	90	0.66		肉 (血合) Dark flesh " (白肉) Flesh		0.10	2,120		48,000	100~120m 146°, 24° 附近 1950, 4月
0.24	4,650							肉 胆嚢 Gall-bladder		0.22	23,400			1949, 12月
0.59	27,800	103	0.39	6,450	37	2.34	±	心臓 Heart	93	0.65	0		584,000	1950, 3月 東京湾
0.21	61,500							直腸腺 Rectum gland	28.5	2.1	460		240,000	1949, 12月
0.25	2,550	10	0.7	11,900	18	1.6	875	肉 卵 Egg 胎児 Embryo (Yolk附) 11尾	540(14個) 魚体300 Yolk674	3.93 22 7.7 19.5	66 88 65~79 42		367,500	1950, 12月 小名浜
		5	3.55	2,300	10	1.43	710	眼球 Eye			1ヶ中8.2			
0.35	0	11.5	0.33	0	11.3	0.21	0						290,000	1950, 3月 八丈島
0.23	0	8.2	0.73	0	19.3	0.68	0							1950, 8月 下関
0.68	945	19.5	1.6	5,300	35	1.41	4,300	直腸腺 Rectum gland	2	1.75	0		54,000	1950, 3月 相模湾 深度 600m
1.06	1,610	15	1.68	570	23	1.44	4,820						18,000	同上
0.52	300	0.7	1.34	660	2.3	0.13	145						54,000	1950, 2月 真鶴
								卵 Egg	大 3.8cm 小 2.5cm 1,860g	28.5	2.1		15,000	1951, 11月 大磯
								卵	23ヶ 5.0cm 1,250g	27.7	2.27		51,000	同上
								卵	20ヶ 径大 5.6cm 小 4.8cm Yolk附 全長10.5cm	25.6	2.02		16,400	同上
2.73	152				16	10.1	±						63,000	1949, 12月 相模湾
2.2	26,500	9	2.2	20,200	9.8	1.9	11,200	卵巣 Ovary	1,480	35.0	810		935,000	
								卵巣 腸間膜 Mesentery 胆嚢 Gallbladder	470 — — 42	6.4 — 0.11 5.6	350 ± 682		18,000	1949, 12月 同上

Table 4 The vitamin A content in livers of various sharks.

魚種	Species	性別	全長 Total length	身長 Body length	体重 Body weight	肝臟		肝臟中總V.A 體重(kg) Total V.A in liver Body weight	備考 Date and fishing ground
						重量 Weight	含油量 Oil content		
シエモクザメ	<i>Sphyrna zygaena</i> (LINNÉ)		cm	cm	gr	gr	% USP/100	USP	1951, 8月 下田港
"	"		—	—	41,200	1,120	全量抽出(d) 13.4	160,000	"
"	"		—	—	88,000	6,700	{ 炒取(a) 23.0 抽出(b) 16.8	9,880 21,750	"
"	"		—	—	101,000	10,100	{ 炒取(a) 51.8 抽出(b) 14.4	41,600 67,200	"
"	"		—	—	124,000	—	{ 炒取(a) 30.9 抽出(b) 18.8	89,200 127,700	"
トガリツノザメ	<i>Squalus mitsukurii</i> JORDAN & BOWLER	♂	67	55	1,250	90	34.0	5,080	1950, 3月 豊浜
エドブアラザメ	<i>Hoptranchias perlo</i> (BONNATERRE)		86 74	62	2,250 1,250	220 112	53.0 57.0	1,340 1,380	69,000 96,000
ツノザメ(雑種)	<i>Squalus sp.</i>	♀	—	—	—	500	{ 炒取(a) 53.3 抽出(b) —	1,360 5,000	1950, 4月 1950, 3月 三浦三崎
バケアオ		♂	—	—	約 100,000	5,700	61.5	2,490	1950, 8月 紀伊勝浦
ハチノレ	<i>Atopias profundus</i> NAKAMURA	♂	—	—	80,000	—	43.0	16,450	同上
"	"	♀	—	—	80,000	—	45.2	9,560	同上
アイザメ	<i>Dalatias atramarginatus</i> (GARMAN)		—	—	9,000	2,100	{ 炒取(a) 81.5 抽出(b) 4.0	301 3,300	1950, 3月 相模湾 深度 600米
アイザメ	"		—	—	8,000	2,700	{ 炒取(a) 60.3 抽出(b) 15.5	4,920 5,100	同上
ビロードザメ	<i>Scymnodon squamulosus</i> (GUNTHER)	♀	95.5	75.5	5,200	1,100	{ 炒取(a) — 抽出(b) —	645 2,220	1949, 12月 相模湾
"	"	♀	70.0	55	1,800	250	{ 炒取(a) 58.0 抽出(b) 12.4	492 10,500	1950, 2月 豊浜
"	"		48.5	39.0	595	119	{ 炒取(a) 59.5 抽出(b) 23.0	625 3,440	1949, 12月 相模湾
"	"		43.5	35.0	495	82	全量抽出(d) 73.8	1,340	同上
"	"		49.5	39.5	700	112	炒取(a) 60.6	550	同上
ユメザメ	<i>Centroschymnus owstoni</i> (GARMAN)	♀	69.0	63.0	1,500	490	炒取(a) 75.0	4,140	1949, 12月 相模湾
"	"	♂	63.0	—	2,900	560	炒取(a) —	1,640	1950, 2月 真鶴
ヘラツノザメ	<i>Deania eglantina</i> JORDAN & SNYDER		—	—	—	—	{ 炒取(a) 61.8 抽出(b) 2.3	6,630 10,100	1949, 12月 由此

ア (アイザメの一種)	シ ラ ツ ボ (アイザメの一種)	モ ミ ジ ザ メ	オ キ ナ ザ メ	ミ ズ ウ ニ	カ ラ ス ザ メ	カ ラ ス ザ メ	フ ジ ウ ジ ラ	カ ス ミ ザ メ(8尾)	カ ス ミ ザ メ(8尾)	ジ ン ベ エ ザ メ	ヤ ケ ザ メ	ノ コ ギ リ ザ メ	イ モ リ ザ メ	コ ノ ホ シ ギ ン ザ メ	コ ノ ホ シ ギ ン ザ メ	コ ノ ホ シ ギ ン ザ メ	ガ ソ ギ エ イ	111,000	1950, 3月 豊浜
<i>Dalatias atromarginatus</i> (V)		<i>Lepidorhinus foliaceus</i> (GÜNTHER)	<i>Lepidorhinus steinitzianus</i> (PIETSCHMANN)	<i>Carcharias kamoharui</i> MATSUBARA	<i>Etmopterus pusillus</i> (LOWE)	<i>Etmopterus pusillus</i> (LOWE)	<i>Etmopterus lucifer</i> JORDAN & SNYDER	<i>Centroscyllium ritteri</i> JORDAN & FOWLER		<i>Rhinozon typus</i> SMITH	<i>Abristurus macrorhynchus</i> (TANAKA)	<i>Pristiophorus japonicus</i> GÜNTHER	<i>Parmaturus pilosus</i> GARMAN	<i>Chimaera barbourii</i>					408
																			1,050
																			1,000
																			1,000
																			1,300
																			242
																			2,350
																			60
																			2,080
																			2,370
																			73.0
																			1,570
																			4,180
																			835
																			1,550
																			25,000
																			262,000
																			140,000
																			1950, 8月 紀伊勝浦
																			1950, 4月 鎌子
																			57,000
																			103,000
																			1950, 3月 鎌子
																			285,000
																			26,000
																			1950, 3月 豊浜
																			49,000
																			1950, 5月 小名浜
																			28,000
																			3,370,000
																			1950, 2月 小名浜
																			5,020
																			14,100

a: Extracted by roasting.
b: Extracted with ether from the roasted residue.
d: Whole liver extracted with ether.

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—I.

炭化水素の定量法について

東 秀 雄 金子徳五郎 杉井麟三郎

(東海区水産研究所)

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—I.

The Determination of Hydrocarbons

Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO and Kisaburo SUGII

Squalene is contained in gross amounts in the liver oil of sharks living at the bottom of the deep sea. In the previous report¹⁾ the characteristics of squalene have been discussed to make use of it for an antifreezing lubricant. Few reports have dealt with the hydrocarbon content in the liver oil in regard to the questions that how it fluctuates depending on species, seasons and areas, and that what physiological function it has in the body of sharks. To throw a light on these questions we have made an attempt to determine the squalene content in the liver oil of different species of sharks. TSUJIMOTO, FITELSON and others reported about the determination of hydrocarbons in oils.

To establish an accurate determination of the squalene content, we have tested the method in common use.

The following is essential information of and the results obtained from the method adopted by us and examined under various conditions.

Experiment:

The materials used in this experiment are as follows:

Squalene—distilled (250~255°C./5mm.) the liver oil of the deep sea shark, *Dalatias*, and redistilled (250~255°C./5mm.), added metal Na to remove alcohols in the sample. Iodine number 350~400, determined by the ROSENMUND-KUHNHENN method, halogen excess 50~80%. We shall report about the iodine number of squalene in the next report. Refractive index (40°C.) 1.4890; Molecular weight 412.

Alumina—made by Nihon Aluminium Co. Ltd., a greater portion of this active alumina was 150-200 mesh.

Petroleum-ether—made by Japan Petroleum Co. Ltd., refined and distilled below 60°C.

Japanese acid clay—made by Kugita Medical Co. Ltd., raised into 80~150 mesh by us

for easy handling.

Column—the column used in the experiment is shown in Fig. 1.

i) Adsorption by alumina

The weight of alumina, a sample for the test, volume of petroleum-ether, and sizes of the columns have been examined in a way prescribed below. Put the weighed sample in the flask A (contents 10cc.) to dissolve it by 5cc. of petroleum-ether, and plug some absorbent cottons at the bottom of the column. While pressing the bottom with a finger, pour petroleum-ether in a sufficient amount for soaking alumina. Next, put slowly in the column a definite amount of alumina to let it settle evenly, before connecting the weighed flask B with the cork of the column. Let petroleum-ether pass through the alumina down to the flask B until the liquid remains 2mm high above the alumina when to fill the dissolved sample into the column. Washing traces of the sample in the flask A with another 5 cc. of petroleum-ether, pour the liquid remains 2 cc. high above the alumina. Repeat this treatment until all the definite amount of petroleum-ether, expect that used first for soaking the alumina, has been filled in the column. After the last 5 cc of liquid drops down, put out the flask B from the cork to evaporate a greater part of petroleum-ether on the water bath, and remove the last trace of the solvent on the glycerine bath in vacuum at 110°C. for 15 minutes. After cooling, the matter passed through the alumina, which is suppose to be hydrocarbon, is weighed.

Test a) When weight of the sample varied.

Using different amounts of the sample, the matter passed through the layer of alumina by the method mentioned above is weighed. From the result shown in Table 1 it became evident that the value of the passed matter is almost constant so far as weight of the sample ranges from 0.19 to 1.36 grs..

Test b) Duplicate examination of the hydrocarbons obtained in *test a*.

The hydrocarbons obtained from the *test a* were examined again with 6 grs. and 3 grs. of alumina respectively. Repeat the procedure described in the section until the passed hydrocarbons are weighed for the second time. The result is indicated in table 2. The values of the passed matter are all higher in the *test b* than those in the *test a*. This is supposed due to the presence in squalene of something to be adsorbed by alumina.

Test c) The mixture of hydrocarbons and alumina adsorbable matters in unsaponifiable matter of the *Squalus* liver oil.

Saponify the liver oil of the dogfish, *Squalus Suckleyi*, which contains little squalene, so as to extract unsaponifiable matter by ether. When petroleum-ether solution of unsaponifiable matter has passed through the column of alumina, the passed matter was only about 1 per cent. Eluate the alumina, using methanol-ether (1:1). Separate the adsorbable matter by eluation and remove the solvent, then mix it with the squalene passed through the column of alumina. Transfer this mixture to the adsorption tube. The result is indicated in Table 3. The added squalene has almost passed through the column. On the condition established by us, the alumina adsorption can be used as the determination of hydrocarbon contents, we supposed.

Test d) Volume of petroleum-ether.

From the unsaponifiable matter of the liver oil of various species of sharks, the hydrocarbons have been determined by our method. In addition the volume of petroleum-ether has been examined to find an effective amount of the liquid to be used for the determination. Almost whole hydrocarbons could be passed through with 30 cc. of petroleum-ether, as shown in Table 4.

Test e) The size of column and the volume of alumina.

Table 5 shows the result obtained when column with various diameters and lengths were used. In the cases of the columns D and E which had small diameters, the passage of the sample was difficult. The column C is too little, and the column A too large, for holding alumina in them. In the following examination we used the column B (0.9×25 cm, for 4grs. of alumina).

ii) Adsorption by Japanese acid clay.

In place of alumina, we examined Japanese acid clay which has a strong adsorbable property, to see if it could be used for the hydrocarbon determination.

The methods employed were almost same as those for alumina.

Eventually, it was found that the acid clay adsorbs the acidified or polymerized hydrocarbons more than does alumina. For this reason the acid clay is supposed unsuitable to be used for the adsorbent in the hydrocarbon determination as compared with alumina. The details are described in the Japanese text.

On the basis of the above examination, we decided the method to determine the hydrocarbon contents in oils as follows:

Weigh accurately ca. 5 grams of oil into a 200 cc. Erlenmeyer flask, add 2.5 times of calculated volume of 2N-KOH solution containing 90% alcohol, and boil the mixture under an air condenser for 30 minutes on the water bath, shaking sometimes. After saponification, add water so as to let the ratio of alcohol to water stand 4:1, and transfer to a separator. Add 150 cc. of ether and shake vigorously, allow the two layers to separate completely, and slowly draw off the soap solution. Pour the soap solution into the other separator and extract the unsaponifiable matter with 100 cc. of ether 4 times.

Put all the extracted ether solution together and wash it by 20 cc. of water once, and then by 20 cc. of 2N-KOH solution containing 10% alcohol 4 times. At last add 10% HCl and wash, acidify, and wash the ether solution with the water until the Cl-reaction vanishes. After the dehydration of the ether solution by Na_2SO_4 , remove the ether by evaporation and weigh the unsaponifiable matter.

Weigh accurately ca. 0.2 gram (± 50 mgs.) of the unsaponifiable matter into a 10 cc. Erlenmeyer flask A, add 5 cc. of petroleum-ether and dissolve completely by shaking. Plug an absorbent cotton at the bottom of the column (0.9×25 cm.) as indicated Fig. 1, press the bottom with a finger and pour 15 cc. of petroleum-ether and fill ca. 4 grs. of alumina evenly, then connect the balanced flask B with the cork. When petroleum-ether drops down the flask B, keeping the surface of the column covered with liquid, fill into the column the dissolved sample flask A. Again fill 5 cc. of petroleum-ether into the flask A, shake and wash the trace

of sample. Wash the flask A 5 times, and fill the wash liquid into the column, always keeping the surface of the column covered with liquid. When a total volume of 30 cc. of the liquid has passed through the adsorption tube, and the last solution dropped down, put out flask B from the cork, evaporate the greater part of petroleum-ether on the water bath, and remove the last traces of the solvent on the glycerine bath in vacuum at 110°C. After cooling, balance the matter passed through the adsorption tube. This is supposed to be the hydrocarbon.

iii) Comparison of ours with the others methods.

Using the liver oil of the Kurokozone, *Etmopterus* sp., (I. no. 167.8, n_D^{40} 1.4691, d_4^{150} 0.8927), our method has been compared with the other methods (FITELSON, TSUJIMOTO) to detected the squalene contents (Table 2). As shown in Table 2 every value obtained is nearly similar with each other accidentally. However, a small quantity of hydrocarbons could not be taken from the residue by the methods except ours.

The extraction of the unsaponifiable matter from liver oil was very difficult in the Fitelson method.

1. 緒 言

著者等は前報¹⁾に於て深海産鰻鰩肝油中に多量に含まれる squalene に就てこれら鰻鰩肝油より工業的に耐寒性潤滑油の製造を可能ならしめる為に必要な事項の調査研究結果を報告した。それらの鰻鰩が種類或は漁期、漁場等により肝油中の炭化水素の含量が如何に変化するか、又炭化水素が魚体内に於て如何なる生理作用を有すこかに就ての研究は少い。著者等はそれらを明かにする為に先づ、諸種の鰻鰩肝油中の炭化水素の量を測定せんとした。油脂中の炭化水素の定量法に於ては辻本²⁾³⁾、FITELSON⁴⁾の報告がある。辻本は多くの深海産鰻鰩肝油を減圧蒸留して溜出物を粗 squalene として定量した。又同氏は肝油を鹼化して石油エーナルにて抽出して得た不鹼化物を粗炭化水素として定量している。

FITELSON はオリブ油その他の植物油脂を鹼化して石油ベンゼンにて抽出して得た不鹼化物をアルミナ層を通過せしめ、通過した物の量を秤り、且つその通過物の沃素価を測定し、その中の squalene 量を算出する方法を採用している。FITELSON 氏の方法は A. O. A. C. 法* として採用せられている。この方法により各種の油脂中の squalene を定量した報告は多い。⁵⁾

著者等は正確な炭化水素量を求める必要上従来の炭化水素の定量法を吟味し、著者等の炭化水素定量法を定めた。

実 験 の 部

1) 実験に用いた squalene, 試薬, 装置。

本実験に用いた squalene, 試薬, 装置は次の如くである。

a) squalene

純淨な深海産鰻鰩メサメ *Centroscyms owstoni* 及びヘラツノザメ *Deania* sp. の混合肝油を約 250~255°C で減圧 (5mm) 蒸留し更に金属ナトリウムを加えて 250~255°C (5mm) で再び減圧蒸留したものである。この squalene は次の性質を有する。

沃素価 臭化ビリチン法 (Halogen 過剰率 50~80%) により測定すれば 350~400 の値を示す。(squalene の沃素価に就ては次報に詳しく述べる。)

屈折率 n_D^{40} 1.4890

* The Association of Official Agricultural Chemist.

分子量 412 (氷点降下法)

b) アルミナ

日本アルミ株式会社製活性アルミナで大部分 150~200 mesh のものである。

c) 酸性白土

久木田薬品株式会社製酸性白土に吸水せしめ、乾燥後 80~150 mesh の粗粒を作つて用いた。

d) 石油エーテル

日本石油株式会社製の石油エーテルを硫酸第一鉄、硫酸混合水溶液で洗滌し次に 10% 苛性ソーダ水溶液で洗滌したものを蒸溜して沸点 60°C 以下のものをとり、これを無水硫酸ソーダで脱水して用いた。

e) 吸着装置

吸着装置は Fig. 1 に示す如く吸着剤入りの column (吸着管) と受器及びそれらを接続するコルクより成る。column の内径、高さは実験の都度明示した。

2) アルミナによる吸着に関する吟味

アルミナによる吸着に関してアルミナの量、試料の量、石油エーテルの量、column の大小に就て次のような方法で吟味を行つた。

試料を内容約 10cc の三角瓶にとり 5cc の石油エーテルに溶解せしめておく。次に column の底に脱脂綿をつめ、column の底を指頭で抑え上から所定量のアルミナを完全に浸すに充分な量の石油エーテルを入れる。次に column の石油エーテル中に所定量のアルミナを少量宛落して平均したアルミナ層を形成せしめる。アルミナ層が沈着した後、予め秤量した受器をコルク栓の部分に接続せしめる。

column 中の石油エーテルが受器中に落下し、アルミナ層上の石油エーテル層が約 2mm の薄層となるに到つた時、予め 5cc の石油エーテルに溶解した試料を column に注ぎ入れた。入れた後、前述の三角瓶に 5cc の新しい石油エーテルを入れておく。試料の石油エーテル溶液が受器に落下して、アルミナ層の表面に石油エーテル溶液が薄層として残る中に、予め三角瓶に入れておいた石油エーテルを注ぎ入れ、この操作をくり返す。所定量* の石油エーテルを入れ終つたならば受器に石油エーテルが滴下しなくなるのを待つて受器をとり外し、重湯煎上で石油エーテルを大部分蒸発せしめ、次に 110°C のグリセリン浴上で減圧にて 15 分間加熱し、痕跡の石油エーテルを完全に蒸発せしめる。室温迄冷却後秤量し、アルミナ層通過物の量を測り、これを炭化水素の量とする。

a) 試料の量を変えた場合

アルミナ 6g、石油エーテル 45cc を用いて squalene の量を変えて通過物の量を測定した結果は Table 1 の如くであつた。column は内径 0.9cm、高さ 25cm のものを用いた。

Table 1. Weight variation of hydrocarbon obtained by passages through alumina.

Test No.	Sample g.	Passed matter g.	Passing ratio %
1	1.3595	1.2725	93.6
2	1.1395	1.0575	92.8
3	0.5087	0.4746	93.3
4	0.4930	0.4560	92.5
5	0.2457	0.2285	93.0
6	0.1945	0.1801	92.6

(Used alumina 6 grs., petroleum-ether 45 cc., column 0.9×25 cm.).

* 以下述べる石油エーテルの量とは最初 column にアルミナを入れる為に用いた石油エーテル以外の石油エーテル使用量を云う。

即ち試料の量は略 0.19~1.36 g の範囲内では、大体一定の値を示す。

b) アルミナ層を通過した炭化水素を更に新規のアルミナ層を通過せしめる場合

Table 1 の実験に於て通過した炭化水素を試料とし、アルミナの量を 6g 及び 3g として行つた結果を Table 2 に示す。石油エーテルの量はいずれも 45cc である。column は内径 0.9cm, 高さ 25cm のものを用いた。

Table 2. Weight variation of hydrocarbon obtained by duplicate passage through alumina*.

Test No.	Alumina g.	Sample g.	Passed matter g.	Passing ratio %
1	6	0.1116	0.1100	98.6
2	6	0.1392	0.1364	98.0
3	3	0.1306	0.1288	98.6
4	3	0.1527	0.1515	99.2

*The hydrocarbon obtained as Table 1 is made to pass again through a new column of alumina, using petroleum-ether 45cc., column 0.9×25 cm.

Table 1 と Table 2 との結果を比較すると、Table 2 の結果がいずれも高い。これは squalene 中にアルミナに吸着される物質が存在する為であろう。

c) 炭化水素と炭化水素以外の不鹸化物との混合物を試料とした場合

炭化水素を殆ど含まないアブラツノザメ *Squalus suckleyi* の肝油（福島県小名浜産）を鹸化し、これよりエーテルにて不鹸化物を抽出し 2N 苛性加里溶液 10% 酒精溶液で洗い塩酸性とした後水洗し、エーテル溶液を脱水後エーテルを除いて不鹸化物を得た。この不鹸化物を 2) の冒頭に示した方法でアルミナを通過せしめた処、吸着せずに通過せるものは不鹸化物の 1% 内外であつた。アルミナ層に吸着しているものをメタノールエーテル (1/1) 混合液で溶出した。この溶出物より溶剤を除いたもの（炭化水素以外の不鹸化物）と一度 column を通過した squalene 一定量とを混合したものを試料としアルミナ 6, 石油エーテル 45cc を用いて column (内径 0.9cm, 高さ 25cm) を通過せしめた処 Table 3 の如くであつた。

Table 3. Weight variation of hydrocarbon passed through alumina when the mixture of hydrocarbon and other unsaponifiable matters used for the sample.

Test No.	Sample g.	Hydrocarbon in sample g. (a)	Passed matter g. (b)	b/a × 100
1	0.1979	0.0911	0.0911	100
2	0.1552	0.1060	0.1056	99.6

(Used alumina 6g., petroleum-ether 45cc., column 0.9×25 cm.)

Table 3 の結果に見る如く添加 squalene は殆ど回収せられており、従つて我々の定めた条件下に於てアルミナ吸着法を行えば炭化水素の定量的方法として用い得ることがわかる。

d) 石油エーテル量を変えた場合

二、三の鯨肝油に就て上記の方法でアルミナ吸着法を実施し、その際併せて石油エーテルの量に就ての吟味を行つた。石油エーテル量は 45cc 用いたが column を通過せる石油エーテル溶液の初めの 30cc と残りの 15cc を別々の受器にとり各別に通過物の量を測定した。試料はいずれも、(c) のアブラツノザメ肝油と同様にして不鹸化物を採取した。column は内径 0.9cm, 高さ 25cm のものを用いた。

Table 4 に見る如く石油エーテル量は 30cc で炭化水素は殆ど全部 column を通過する。

e) column の大きさとアルミナ量を変えた場合

Table 4. Weight variation of hydrocarbon passed through alumina when petroleum-ether decreased.

Name of sample	Weight of sample g.	Passed matter g.		Passing ratio %
		A	B	
Liver oil of <i>Dalatias</i> sp.	0.2255 0.2007	0.2152 0.1905	0 0	95.6 94.9
Liver oil of <i>Heteroscymnus</i>	0.2519 0.2241	0.1063 0.0933	0 0	42.3 41.3
Liver oil of <i>Deania</i> sp.	0.2311 0.2509	0.1767 0.1903	0 0	76.4 76.9
Liver oil of <i>Centrosymnus</i>	0.2132 0.1982	0.1775 0.1635	0 0	83.2 82.7

(Used alumina 6 grs., petroleum-ether 30cc. in fraction A; 15cc. of the liquid used in fraction B after ending fraction A, column 0.9×25cm.)

column の内径、長さと内容のアルミナの量とを変えて吟味を行った結果を Table 5 に示す。試料肝油はクロコザメ (*Etmopterus* sp.) の肝油で前の油鯊肝油と同様にして不純化物をとつてそれを用いた。石油エーテル量はいずれも 30cc を用いた。

Table 5. Weight variation of hydrocarbon passed through various sizes of the columns.

Column	Size of Column		Alumina g.	Sample g.	Passed matter g.	Passing ratio %
	Inner diameter cm	Length cm				
A	0.9	25	7	0.1046	0.0531	50.8
				0.1080	0.0551	51.2
B	0.9	15	4	0.1190	0.0605	50.9
				0.1087	0.0556	51.2
C	0.9	5	1	0.1439	0.0768	53.3
				0.1237	0.0651	52.6
D	0.6	25	4	0.1199	0.0609	50.8
				0.1248	0.0628	50.3
E	0.3	25	2	0.1015	0.0520	51.2
				0.1104	0.0565	51.2

(Used petroleum-ether 30cc., sample, unsaponifiable matter of *Etmopterus liver oil*)

Table 5 の D 及び E は column が夫々細過ぎて石油エーテル溶液の通過に長時間を要する。又 E はアルミナ量が少く吸着が不十分の恐れがある。従つて A 又は B が適当と考える。その中 B の方がアルミナ量が少くて済むので B を採用することとした。以下の実験では B 即ち内径 0.9cm、長さ 25cm のガラス管に 4g のアルミナを収容した column を用いる。

3) 酸性白土を吸着剤とした場合の吟味及び吸着剤としての酸性白土とアルミナの比較

酸性白土が吸着力の強いものであることはよく知られているが、これをアルミナと同様に炭化水素の定量に用い得るかどうかを吟味した。吟味の方法は(2)に於て述べたアルミナの場合と同様である。

a) 石油エーテルの量を増した場合

酸性白土を 6g, 試料を約 0.2g とし、内径 0.9cm, 長さ 25cm の column を使用し石油エーテル量を変えて通過量を測定した結果を Table 6 に示す。

Table 6. Weight variation of hydrocarbon passed through Japanese acid clay with various amount of petroleum-ether.

Test No.	Petroleum-ether cc.	Sample g.	Passed matter g.	Passing ratio %	Average %
1	30	0.2152	0.2066	96.0	96.1
		0.2037	0.1949	95.7	
		0.1986	0.1920	96.7	
2	50	0.2005	0.1933	94.4	96.5
		0.2132	0.2081	97.6	
		0.2167	0.2071	95.7	
3	70	0.2236	0.2164	96.8	96.8
		0.2018	0.1933	95.8	
		0.1957	0.1920	98.1	

(Used acid clay 6 grs., column 0.9×25cm.)

石油エーテルの使用量は 30cc の場合も 70cc の場合も同様である。故に以下の吟味の場合、石油エーテル量を 30cc と定めた。

b) 酸性白土の使用量を変えた場合

石油エーテル使用量を 30cc とし squalene を約 0.2g とし、酸性白土の使用量を増減して、その通過物の量を測定した結果を Table 7 に示す。使用した column は内径 0.9cm, 長さ 25cm のものである。以下酸性白土に用いる column はこれと同型のものである。

Table 7. Weight variation of hydrocarbon passed through various amounts of Japanese acid clay.

Test No.	Acid clay g.	Sample g.	Passed matter g.	Passing ratio %	Average %
1	1	0.2036	0.2034	99.4	99.4
2	2	0.2183	0.2157	98.8	97.2
		0.2214	0.2119	95.7	
3	3	0.2108	0.2011	95.4	96.2
		0.2246	0.2156	96.0	
		0.2085	0.2027	97.3	
4	4	0.1932	0.1866	96.6	96.0
		0.2125	0.2027	95.4	
5	6	0.2231	0.2135	95.7	96.1
		0.2183	0.2111	96.7	

(Used petroleum-ether 30cc., column 0.9×25cm.)

Table 7 に於て酸性白土の量は 3~6g で通過物量が略恒量であるから以下の吟味の場合は使用酸性白土

量を 4g とした。

c) 吸着剤としてのアルミナと酸性白土の比較

アルミナと酸性白土とを夫々吸着剤として squalene 約 0.2g を用いて比較した結果を Table 8 に示す。

Table 8. Weight comparison of hydrocarbon passed through alumina with that passed through Japanese acid clay.

Adsorbent	Sample g.	Passed matter g.	Passing ratio %
Acid clay	0.2178	0.2121	97.4
	0.2215	0.2162	97.6
Alumina	0.2250	0.2195	97.5
	0.2132	0.2086	97.7

(Used adsorbent 4 grs., petroleum ether 30cc., column 0.9×15cm.)

第8表に見る如く、酸性白土も適当な条件に於てはアルミナと略々同様に使用出来ることが判る。又バチルアルコール、セテキルアルコールの吸着に就ての吟味を行つた結果、両者共酸性白土及びアルミナのいずれも殆んど吸着されてしまうことを確めた。

次に酸性白土の入つた column を一度通過させた squalene の量を測定し、その squalene を更に新しい酸性白土の入つた別の column を通過させた場合と、アルミナの入つた column を一度通過させた squalene の量を測定し、その squalene を更に新しいアルミナの入つた別の column を通した場合とを比較した結果を Table 9 に示す。

Table 9. Weight variation of hydrocarbon obtained by duplicate passages through alumina and the acid clay (The hydrocarbon obtained as Table 8 has been made to pass again through new columns of alumina and the acid clay respectively).

Adsorbent	Sample (A) g.	Weight of hydrocarbon		B/A	C/B	C/A
		When passed once (B)	When passed twice (C)			
Acid clay	0.2178	0.2121	0.1650	97.4	77.7	75.7
	0.2215	0.2162	0.1676	97.6	77.4	75.7
Alumina	0.2250	0.2195	0.2180	97.5	99.3	96.9
	0.2132	0.2086	0.2077	97.7	99.5	97.4

Used adsorbent 4 grs., petroleum ether 30cc., column 0.9×15cm.)

第9表に於て二度通過せしめたものを更に新しい酸性白土の入つた column を通した処、2回通過した量の 80% を通過せしめたのみであつた。これは溶剤除去（加熱）、放置等の為に squalene が酸化分解、重合して、その生成物が白土に吸着されたものと考えられる。この点を明にする為アルミナ層を通して精製した squalene 約 3g を内容 10cc の三角瓶にとり、栓をせず室内に（15~20°C）に放置し3日後、4日後、6日後の重量を測定、その一部を取つて屈折率を測定し、且酸性白土入りの column を通過せしめ、その通過量を測定した。その結果を Table 10 に示す。

Table 10 に見る如く、時間の経過と共に、酸性白土層を通過する量が減少して行くことが確かめられた。これは酸化或は重合による生成物が酸性白土に吸着される為と考えられる。

従つて飽和炭化水素 squalene の場合は酸性白土入りの column を一度通過せしめた squalene の量を測定し、更に新しい酸性白土入りの column を通過せしめても通過量は変化しない筈である。これを確かめ

Table 10. Weight variation of squalene left open to air, and later passed clay.

Number of day	Weight index* of squalene	Refractive index n_D^{20}	Index* of passing ratio
0	100	1.4888	100
3	100.6	1.4889	95.7
4	100.9	1.4894	87.5
6	101.7	1.4895	85.5

*Calculated on the basis of the first day as 100.

た処1回目及び2回目の通過量は殆んど変らなかつた。

以上の点より酸化され易い不飽和炭化水素を多量に含む試料の定量には吸着剤として酸性白土を使用することは多少問題があるが、使用条件を更に吟味すれば充分使用出来るであろう。尚不飽和炭化水素の精製剤としては酸性白土はアルミナより優れていることもこの実験でわかる。

我々は本研究に於ては吸着剤として酸性白土を使用することは一応保留して、アルミナを用いることにした。

4) 著者等の定量法

以上の吟味に基いて著者等は炭化水素の定量法を次の如く定めた。*

供試油約 5g を精秤し、これに 2N 酒精加里溶液を理論量の 2.5 倍加え、冷却器を附して湯煎鍋上に時々振盪しつつ 30 分間加熱する。鹼化完了後、鹼化液に水を加え、その中のアルコールとの比が 1:4 になる様にする。

この鹼化液を、分液漏斗に移しエーテル 150cc を加えて振盪し分離した石鹼液は、別の分液漏斗に移し、更に 100cc 宛のエーテルで 4 回抽出し、各抽出液は全部合し最初 20cc の水、次に 10% のアルコールで作

つた 2N 苛性加里液 20cc 宛で 4 回洗滌した後、10% 塩で酸性となし次に、酸液を除きエーテル溶液を水で塩素の反応がなくなる迄洗滌する。斯くして得た不鹼化物のエーテル溶液を、無水硫酸ソーダで脱水後、エーテルを蒸発し去つて不鹼化物を秤量する。この不鹼化物の約 0.2g を内容 10 cc の三角瓶に精秤し 5cc の石油エーテルを加えてよく振盪して完全に溶解させておく。別に Fig. 1 に示す形の内径 0.8~0.9cm、高さ約 15cm のコルク栓を附した column の尾部に脱脂綿を詰め、尾部を指頭にて押え石油エーテル約 15cc を管内に注ぎ、4g のアルミナを column の頭部より少量宛入れ column 内に一様に詰める。次に手早く予め秤量しておいた受器を、コルク栓の部分と連結する。初めに column に入れた石油エーテルが漸次滴下し、アルミナ層の上の石油エーテル層が約 2mm の薄層となるに到つた時試料の石油エーテル溶液(5cc)を column に注ぐ。三角フラスコは更に 5cc 宛 5 回洗滌し、夫々アルミナ層の上の石油エーテル層が約 2mm の薄層となるに到つた時中に注加して行く。試料を溶解した石油エーテルの合計が 30cc となつた時、注加を止め、石油エーテルが受器に滴下しなくなつたら受器を外し、湯煎鍋で大部分の石油エーテルを蒸発し去り、次に 110°C のグリセリン溶液で鹼化して 15 分間熱し、重跡を有面

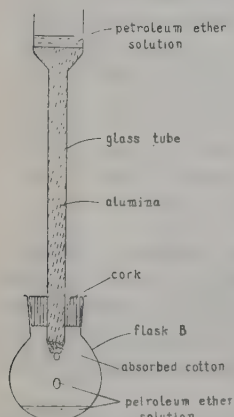


Fig. 1. Diameter of the column used for determination of hydrocarbon.

** この定量法の中不鹼化物抽出の部分は水産試験場報告第7号209頁(1936)に於て東が発表している。

エーテルを完全に蒸発せしめる。室温迄冷却後秤量して、アルミナ層通過物の量を測り、これを炭化水素の量とした。

b) 従来の定量法との比較

試料として徳島県小浜産のクロコザメの肝油を用い、この肝油中の炭化水素含有量を我々の方法と FITELSON の A.C.A.C. 法、辻本の 2 つの方法を用いて夫々定量した。

この肝油の沃素価は 167.8 (ROSEUMUND-KUHHEHN) n_D^{40} 1.4691 で d_4^{15} は 0.8927 であった。

i) FITELSON 法—肝油 5.2419g を FITELSON 氏の指示に従つて鹼化し、最初に 150cc 次に 100cc と 2 度に別けて石油ベンゼンで不鹼化物を抽出し、夫々アルミナ入り column を通過せしめた処 21.9% の炭化水素を得た。石油ベンゼンで抽出する際 FITELSON 氏の指示通りに 50cc で抽出を行おうとした処極めて困難だったので量を増して行つた。

FITELSON 氏はこの炭化水素の沃素価 (ROSEUMUND-KUHNEHN 法) から squalene 量を算定している。

但し squalene の沃素価に就ては問題があるのでこゝでは算定は行わない。この問題に就ては次報で述べることとする。

ii) 辻本法 (I) —肝油 53g を 5mm の減圧下で蒸溜し 250~255°C の溜分をとつた処、13g を得た。これは 24.5% で辻本氏の蒸溜による近似的定量法の値である。この溜出物と残渣から我々の方法で炭化水素を定量した処、溜出物中に原油 100g に対し 18.2g、残渣中に同じく 1.7g の炭化水素を見出した。

iii) 辻本法 (II) 肝油 5.926g を辻本氏の指示に従つて鹼化し、石油エーテル 150cc にて不鹼化物を抽出した処、粗 1.3326g 即ち 22.5% の不鹼化物を得た。

この値が辻本氏の炭化水素定量法による値である。このものをアルミナ入り column を通すと 86.75% の炭化水素を得た。

iv) 我々の方法—肝油 6.1865g をとりこの中の炭化水素量を我々の方法によつて測定した処、22.77% の炭化水素を見出した。

Table 11 に i), iv) の例をまとめた結果を示した。この結果、近似的の方法として用いるならばどの方法も大差ないが、試料油中の全炭化水素量を正確に測定するには我々の方法が良いと考えられる。

Table 11. Comparison of various methods for determining the hydrocarbon.

Investigator	Weight of Sample g.	Method of extraction	Unsaponifiable matter				Hydrocarbon		
			Weight g.	in oil %	I. no.	n_D^{40}	in unsap. matter %	in oil %	n_D^{40}
TSUJIMOTO	5.9260	Petroleum-ther	1.3326	22.50	267.3	1.4851	86.75	19.50	1.4870
		Ether after p. ether extn.	1.2881	21.72	94.8	1.4640	14.08	3.06	—
		Total	2.6207	44.22	—	—	—	22.50	—
FITELSON	5.2419	Petroleum-benzine (1)	0.9009	17.16	264.0	1.4857	85.80	14.73	1.4870
		Petroleum-benzine (2)	0.6030	11.50	209.7	1.4801	62.60	7.20	1.4873
		Subtotal	1.5039	28.66	—	—	76.65	21.93	—
		Ether after p. benzine extn.	0.7963	15.13	47.2	1.4612	2.36	0.36	—
		Total	2.3002	43.85	—	—	—	22.29	—
HIGASHI	6.1865	Ether	2.7248	44.03	215.9	1.4753	51.73	22.77	—

5) 著者等のアルミナ吸着法を 2~3 の炭化水素につき実施した場合

a) squalane, squalene 重合物及び pristane を夫々アルミナ層を通過せしめた場合

i) 試 料

squalane——squalene は squalene を RANEY 触媒を用いて水素添加したもので沃素価 0.28 (ROSENMUND-KUHNHENN 法) 屈折率 n_D^{20} 1.4453 である。

squalene 重合物——squalene 重合物は squalene に酸性白土3% を加え 200~280°C にて 5~10 分間重合せしめたものを RANEY 触媒を用いて水素添加にしたもので、沃素価 280.5 (ROSENMUND-KUHNHENN 法) 平均分子量 430.8 である。

pristane——ウバザメ (*Cetorhinus maximus*) 肝油より外山の方法³⁾に従つて減圧分別蒸溜により粗 pristane を得た。この粗 pristane の性状は沃素価 4.9, n_D^{20} 1.4290, 比重 d_4^{25} 0.7837 である。

ii) 方法——各試料を (4) に定めた条件でアルミナ吸着法を行つた。

iii) アルミナ層の通過

上記の3種の試料に就てアルミナ吸着法を行つた処、squalene 及び squalene 重合物は殆ど 100% 通過してしまふ。

粗 pristane では 98.8% が通過してしまふ。残りの約 1% は不純物であると思われる。

b) 2~3 の炭化水素混合物を夫々アルミナ層を通過せしめた場合

i) 試料——squalene, squalane および pristane は夫々 a) 項の sample を用いた。ウバザメ肝油は、squalene 及び pristane を含むのうばざめ肝油の不飽和化合物を常法で採取して用いた。

ii) 方法——我々の方法で行つたのであるが (前章参照) 試料を入れた小三角フラスコを洗滌する際 3cc 又は 5cc の石油エーテルで区分しアルミナ層上の石油エーテル層が約 2mm となつた時次の 3cc 又は 5cc を注加する毎に受器を変えて 3cc 又は 5cc 毎に通過して来る炭化水素の量を測定した。

iii) squalene, squalane 及び pristane 各々のアルミナ層の通過。

squalene, squalane 及び pristane に就き各々石油エーテル 30cc を用いてアルミナ吸着法を行つたがその際の石油エーテル 30cc を夫々 8cc, 3cc, 3cc, 3cc, 13cc に区分してアルミナ吸着法を行い、その各々の通過量を測定した処 Table 12 に示す結果を得た。

Table 12. Comparison of passing condition of squalene, squalane and pristane through alumina.

Name of hydrocarbon	1st fraction p. ether (8cc.)		2nd fraction p. ether (3cc.)		3rd fraction p. ether (3cc.)		4th fraction p. ether (3cc.)		5th fraction p. ether (13cc.)	
	P. m. g	P. r. %	P. m. g	P. r. %	P. m. g	P. r. %	P. m. g	P. r. %	P. m. g	P. r. %
Squalene 0.2145 g.	0.0157	7.32	0.0913	41.05	0.0810	37.76	0.0217	10.12	0.002	0.9
Squalane 0.2305 g.	0.0225	10.02	0.0940	42.62	0.0766	34.73	0.0185	8.39	0.0034	1.4
Pristane 0.2255 g.	0.0432	19.41	0.1187	53.36	0.0402	18.07	0.0045	2.00	0	0

Abbreviation: p. ether = petroleum-ether, p. m. = passed matter, p. r. = passing ratio.

表に見る通り pristane は squalene, squalane に比し、通過し易い様である。

iv) squalene と squalane の混合物のアルミナ層の通過

次に squalene 49.25% と squalane 50.25% の混合物 (沃素価 181.8, n_D^{20} 1.4631) 4.065g を作りこの混合物から約 0.2g ずつの試料を各別に 4 本の column を通し、その合計 0.8816g に就ての結果を Table 13 に示す。

この4本のうちの第2, 第3の部分の沃素価, 屈折率を測定して squalene, squalane の組成を算出した結果が Table 14 である。

この結果によれば squalene は squalane よりも早く column を通過する。

Table 13. Passing condition of the mixture of squalene and squalane through alumina.

Fraction (p. ether cc.)	Passed matter g.	Passing ratio %	Passed matter	
			I. no.	n_D^{40}
1st fraction (p. ether 5cc.)	0	0	—	—
2nd fraction (p. ether 5cc.)	0.3807	42.2	111.1	1.4545
3rd fraction (p. ether 5cc.)	0.4407	50.0	232.3	1.4695
4th fraction (p. ether 5cc.)	0.0455	5.16	—	—
5th fraction (p. ether 5cc.)	0.0082	0.93	—	—
6th fraction (p. ether 5cc.)	0.0054	0.61	—	—

P. ether = Petroleum ether

Table 14. Squalene and squalane contents calculated from iodine number and refractive index 2nd and 3rd fraction in Table 13 used.

Sample	Squalene per cent calculated from	
	Iodine number	n_D^{40}
2nd Fraction of Table 13	30.3	26.3
3rd Fraction of Table 13	63.5	62.4

Table 15. Passing conditions of the hydrocarbon through alumina when the unsaponifiable matter of the basking shark liver oil used.

Fraction (p. ether cc.)	Passed matter g.	Passing ratio %	Passed matter n_D^{40}
1st fraction (p. ether 7cc.)	0	0	—
2nd fraction (p. ether 2cc.)	0.009	0.98	—
3rd fraction (p. ether 2cc.)	0.163	17.93	1.4790
4th fraction (p. ether 2cc.)	0.2054	22.6	1.4820
5th fraction (p. ether 2cc.)	0.074	8.14	1.4830
6th fraction (p. ether 2cc.)	0.0137	1.5	—

p. ether = petroleum-ether

v) ウバザメ肝油より得た不飽和物のアルミナ層の通過

ウバザメの肝油から前述の方法によつて得た不飽和物を、同様にして検討した結果を Table 15 に示す。Table 15 に於て各部分の屈折率より推定すると pristaneの方が squalene よりは早く column を通過するらしい。

摘 要

- (1) 従来の炭化水素定量法を吟味し著者等の炭化水素定量法を定めた。
- (2) FITELSON 法, 辻本法と著者等の方法とを比較した結果肝油類の炭化水素定量法としては著者等の方法は信頼し得る値を示すことを明かにした。
- (3) 吸着剤としてアルミナの代りに酸性白土を用いられるか否かを検討した。酸性白土は使用条件を更に吟味すれば炭化水素定量用の吸着剤として使用可能であることを指摘した。

本稿を終るに当り炭化水素量に関する報文を御送附下さつた J. FITELSON 博士, KARNOVSKY 教授に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) 東, 増田, 井関 : 本誌 13, 45 (1947).
- 2) 辻 本 : 工化 20, 953, 1069 (1917).
- 3) J. FITELSON : *J. Assoc. Off. Agric. Chem.*, 26, 499 (1943).
- 4) M. I. KARNOVSKY : *J. Soc. Chem. Ind.*, 66, 124-125 (1947).
- 5) 外 山 : 工化 27, 333 (1924).

○ 訂 正 (ERRATA)

頁	行	誤 (for)	正 (read)
18	11	dissorlved	dissolved
	26	discribed	described
	30	metters	matters
19	10	0.9×25 cm,	0.9×15 cm
	16	acidified	oxidized
	26	compectely	completely
	36	0.9×25 cm,	0.9×15 cm
20	5	vabuum	vacuum
	7	others	other's
	20	定量法に於ては	定量法に就ては
	20	辻本 ^{2),3)} ,	辻本 ²⁾
	20	Fitelson ⁴⁾	Fitelson ³⁾
	26	報告は多い。 ⁵⁾	報告は多い。 ⁴⁾
22	21	(1 1)	(1:1)
	22	アルミナ 6	アルミナ 6g
23	Table 4 の 7	Deania	Deania
	9	Centnoscymnus	Centrosymnus
下から	2	長さ 25 cm	長さ 15 cm
25	5	酸	酸
	Table 9 の 2	acids	acid
	19	squalene	squalane 2 ッ共
	14	10% 塩で	10% 塩酸で
27	5	A. C. A. C. 法	A. O. A. C. 法
	6	ROSEUMUND	ROSENMUND
	6	KUHUBENN	KUNNHENN 法
	18	粗 1.3326 g	粗は不要
23	21	squalane	squalane
	26	49.25	49.75
31	3	KUNNHENN	KUNNHENN
	7	dydrocarbon	hydrocarbon
	17	squalen	squalene
	欄外, 研究の後		所脱落
32	5	disappeore	d. appear
	10	calcurated	calculated
	19	but is	but it
邦文	7	squalene, squalane	squalene, squalene-
"	8	(法は不要)	
33	Table 1	ROSEUMUND	ROSENMUND

34 Fig 1	ROSONMUND	ROSEN MUND
Table 2	ROSENMUND	ROSEN MUND
35 9	15 として	15 分として
Table 3	ROSANMUND	ROSEN MUND
36 Table 4	RESENMUND	ROSEN MUND
38 Table 7 の 4	19.2	91.2
3	沃素価と	沃素価を
1	5, 6, 7	e, i, g
39 Table 8	ROSENNUND	ROSEN MUND
46 4	或る	成る
47 Table 18 の 1	calculated	calculated
2	pecific	Specific

深海産鮫類肝油の利用に関する研究—Ⅲ. 炭化水素中の Squalene 量の算出について

東 秀 雄・金子徳五郎・杉井麒三郎

(東海区水産研究所)

Studies on Utilization of the Liver Oil of Deep Sea Sharks—III.

The Determination of the Squalene Content in Hydrocarbons

Hideo HIGASHI, Tokugoro KANEKO and Kisaburo SUGII

FITELSON (1943) determined the iodine number of hydrocarbons by the ROSEN-MUND-KUHNHENN method and calculated the squalene in hydrocarbons. We found, however, that the ROSEN-MUND-KUHNHENN method could not take the constant iodine number of squalene or oils containing amounts of squalene. Then we compared this method with others such as of WIJS, HANUS and KLEE-BENHAM, in regard to the relation of the halogen excess, reaction time and iodine number. In the next place, we examined whether squalene in hydrocarbons can be calculated from refractive index or specific gravity of hydrocarbons.

Experiment:

Squalene used for the experiment was prepared from the liver oil of the deep sea sharks, *Dalatias* sp.: extract the unsaponifiable matter from the liver oil of *Dalatias* to dissolve with petroleum-ether; pass through the column of alumina, remove petroleum-ether, distill the passed matter at 230~250°C/2 mm.

The hydrocarbon thus obtained to be almost pure squalene. The characteristics of this squalene are as follows: refractive index n_D^{40} 1.4890, specific gravity d_4^{15} 0.8661, colorless and transparent. Theoretical iodine number of squalene is 371.1.

In addition the liver oils of a few species of sharks were used for the experiment.

a) We determined by the ROSEN-MUND-KUHNHENN method iodine number of the squalen, the liver oils of *Dalatias* sp., *Centroscymsus owstoni* respectively, to examine the relation between these iodine numbers and halogen excess as indicated in Tables 1~7, and Figures 1~7. It is evident from these tables and figures that the iodine number falls in accordance with decrease of halogen excess.

b) The squalene has been sampled at seven intervals of time during hydrogenation of it, using RANEY-Ni as a catalyst. The following are refractive index of the samples.

Sample	Refractive Index 40°C.	Sample	Refractive Index 40°C.
a	1.4890	e	1.4563
b	1.4790	f	1.4558
c	1.4710	g	1.4498
d	1.4635		

Determine iodine number of the squalene by the ROSENMUND-KUHNHENN method to examine the relation between halogen excess and iodine number (Table 8 and Figure 8).

These results indicate that the lowering tendency of iodine number that follows decrease of halogen excess becomes slack in association with progress of the hydrogenation of the sample. This may be caused by some unstable factors which would disappear from the sample during the hydrogenation.

c) We studied the relation of halogen excess and the iodine number of squalene, using KLEE-BENHAM reagent improved from the ROSENMUND-KUHNHENN method (Table 9 and Figure 9). The results show that the iodine number lowers when the halogen excess is curtailed and that the iodine number gained from this test is much higher than the calculated value.

d) As indicated in Tables 10, 11, the iodine number obtained by the HANTS method fluctuates more remarkably than that by other methods, depending on the amount of halogen excess.

e) The iodine number which has been resulted from the WIJS method when reaction time is one hour and halogen excess is 50 % or over, approaches to the theoretical value (Table 12, Figure 12).

Under the conditions other than above the iodine number lowers when halogen excess is curtailed (Tables 13-15, Figures 13-15).

f) The method for calculating the squalene content from either the specific gravity or the refractive index of some hydrocarbons has been tested, but it has been given up because we found an error in the assumption made by us.

(I) 緒 言

著者等は前報に於て深海産鮫類肝油の炭化水素のアルミナ吸着法による定量法を吟味し、著者等の炭化水素定量法を定めた。

次いで著者等は炭化水素中の squalene 量を知る為に FITELSON¹⁾の方法により炭化水素の沃素価 (ROSENMUND-KUHNHENN 法) よりその中の squalene 量を算出せんとしたが、squalene の沃素価は ROSENMUND-KUHNHENN 法によつては一定の価を得難く従つて FITELSON 氏の炭化水素中の squalene 量の算出法は尙吟味を要することを見出した。

本報に於ては squalene, squalane を多く含む炭化水素或は肝油類の沃素価を ROSENMUND-KUHNHENN 法、WIJS 法、HANTS 法及び KLEE-BENHAM 法で測定した結果並に炭化水素の屈折率、比重より squalene を算出する方法の適否について吟味した結果を報告する。

(II) 実 験

(A) 沃素価測定法の吟味

上記の4つの沃素価測定法に就てハロゲン過剰率及び作用時間を種々に変更して沃素価を測定してその結果を比較した。過剰率は次の2通りで示した。

過剰率 A は従来から用いられている表現法で試料に吸収せられずに残存する過剰ハロゲン量を空試験に使用したハロゲン量で除した値を百倍したものである。

過剰率 B は KLEE-BENHAM 両氏によつて用いられた表現法で、試料に吸収せられずに残存する過剰のハロゲン量を空試験に使用したハロゲン量と吸収せられずに残存する過剰のハロゲン量との差で除した値を百倍したものである。

過剰率を変える為には試薬量は一定とし試料の量を増減した。

i) 試 料

(a) アイザメ肝油——駿河湾産のアイザメ *Dalatis sp.* 肝油を用いた。この肝油の不飽和化合物含有量は 91.08%, n_D^{40} 1.4810 である。この不飽和化合物は大部分 squalene である。

(b) ユメザメ肝油——駿河湾産のユメザメ *Centroscyrmus owstoni* 肝油を用いた。この肝油の不飽和化合物含有量は 77.2%, n_D^{40} 1.4702 である。この不飽和化合物も大部分 squalene である。

(c) 粗オレイン酸エチル——椿油より鉛塩アルコール法で固体脂肪酸を大部分除去した液体混合脂肪酸をエチルエステルとして減圧蒸溜して採取したもので少量の飽和脂肪酸を含む。

(d) squalene——駿河湾産のアイザメの肝油より不飽和化合物をとり石油エーテル溶液となし、アルミナ column を通過せしめ通過物より石油エーテルを除きそれを減圧 (2 mm) 蒸溜して 230~250°C の溜分をとり供試 squalene とした。このものは無色透明で n_D^{40} 1.4890, d_4^{15} 0.8661 である。(squalene の元素価理論値は 371.1 である。)

(e) 還元した squalene——squalene を RANEY 触媒を使用して、還元程度の異なる還元物を作つて試料とした。

ii) ROSENKUND-KUHNHENN 法による元素価測定結果

測定液——ピリジン 16 g 及び濃硫酸 20 g を各々別々に冷却しつゝ純水醋酸 40 cc 宛に溶解し両液を冷却しつゝ注意して混合する。別に臭素 16 g を氷醋酸 40 cc に溶解したものを上記混合液に加え氷醋酸を加えて 1/1 とした。これは N/5 に相当している。この測定液を 25 cc, 四塩化炭素を 10 cc 用いて測定した。

a) アイザメ肝油の元素価測定結果

我々は多数の鯨肝油の元素価を測定した際アイザメ肝油について一定の価が得難いのでアイザメの肝油について過剰率を変じてその元素価を測定した。

その結果を Table 1 及び Fig. 1 に示す。

b) ユメザメ肝油の元素価

次にユメザメの肝油に就て同様の実験を行つた。この結果を Table 2, Fig. 2 に示した。

Table 1. Relation of excess reagent and iodine number of *Dalatis* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENKUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
63.1	213.3	375.0
66.5	199.0	361.4
60.1	150.2	354.9
59.8	149.0	348.9
56.8	131.2	345.8
49.8	99.1	338.8
43.4	76.9	337.6
40.2	67.2	326.8
34.5	52.7	319.7
33.0	49.3	319.6
20.5	25.8	311.6

Note: $\text{Excess A} = \frac{a}{b}$, $\text{Excess B} = \frac{a}{b-a}$,

where 'a' represents the amount of halogen left unabsorbed to a sample, and 'b' halogen used in a blank test. The similar signs appearing in the forthcoming tables and figures read in the same purport.

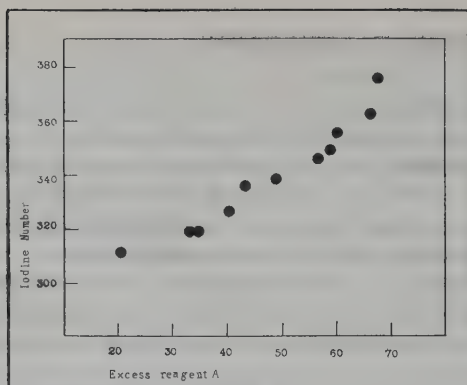


Fig. 1. Relation of excess reagent and iodine number of *Dalatias* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

Table 2. Relation of excess reagent and iodine number of *Centroscyrmus* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent)

Excess A	Excess B	Iodine number
70.4	237.2	223.1
67.8	210.1	219.0
63.1	170.5	218.6
62.2	164.1	217.8
58.2	139.0	213.7
53.8	116.0	210.7
44.9	81.4	209.8
34.1	51.7	208.7
27.9	38.7	203.2

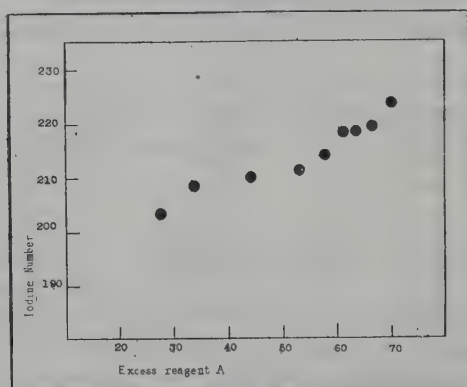


Fig. 2. Relation of excess reagent and iodine number of *Centroscyrmus* liver oil (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent)

これらの結果に見る如く squalene 含有量の多い肝油については普通に行われている ROSENKUND-KUHNHENN 法で沃素価を測定しても一定の値が得られない。

c) 粗オレイン酸エチルの沃素価

これらの肝油については ROSENKUND-KUHNHENN 法では過剰率の減少に伴いその沃素価は低下するが、我々の沃素価測定の当否を検する為、樟油より得た粗オレイン酸エチルに就て同様の試験を行つた処次に示す如き結果が得られた。即ち squalene を含有しない場合には一定の沃素価が得られることを確認した。

試料	過剰率 A	Iodine number
1	80.9	75.6
2	64.7	75.9
3	45.1	75.7
4	27.6	76.1

d) squalene の沃素価

(1) 作用時間 15 分の時

N/5 試薬を用い作用時間を 15 として過剰率を種々に変えた時の結果を Tab. 3, Fig. 3 に夫々示した。

Table 3. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENKUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
80.5	414.0	385.3
76.2	320.0	382.7
68.1	213.0	374.4
65.3	187.5	371.5
52.9	112.3	368.9
51.0	103.7	367.0
46.6	71.2	364.1
32.5	48.2	343.8

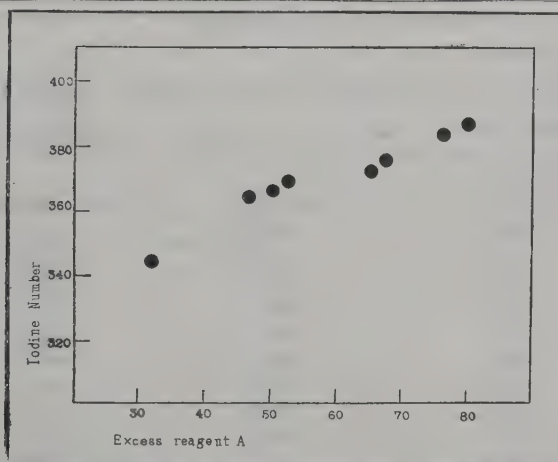


Fig. 3. Relation of excess reagent of iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENKUND-KUHNHENN Reagent)

こゝに示されるように過剰率 (A) が 50% 以上でも、一定の値は得られない。

Tab. 4, Fig. 4 は夫々 N/10 の試薬を用いた時の結果を示しているがこれも同様で、一定の値は得られない。いずれも過剰率の減少に伴つて沃素価が低下するという傾向が見られる。

Table 4. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/10 RESENMUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
87.5	639.0	378.0
77.8	351.0	357.9
71.1	245.7	346.9
63.8	176.3	344.8
54.6	120.3	344.8

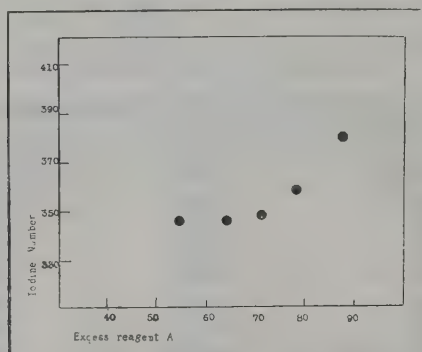


Fig. 4. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 15 min., N/10 ROSENMUND-KUHNHENN Reagent)

(2) 作用時間 30 分の時

作用時間を 30 分として N/5, N/10 の試薬を用い測定した結果を夫々 Tab. 5, 6, Fig. 5, 6 に示す。

Table 5. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (reaction time, 30 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
86.8	656.0	405.9
84.3	536.0	403.8
79.8	395.5	403.8
78.9	373.5	403.8
70.3	235.4	403.8
60.9	155.7	397.7
58.8	142.0	397.3
56.5	129.5	394.7
52.0	103.3	389.5
51.4	105.7	389.3
44.7	80.6	320.3

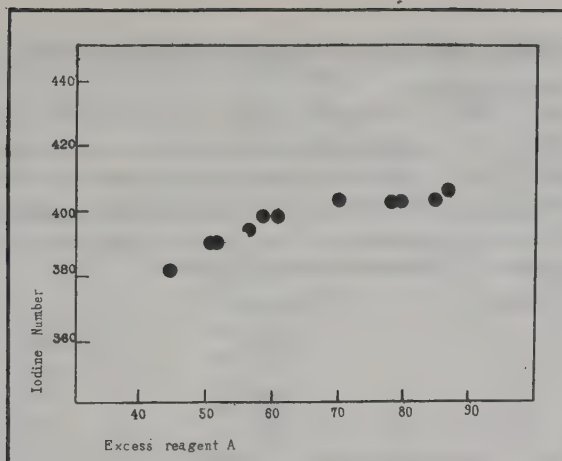


Fig. 5. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Relation time, 30 min., N/5 ROSEN MUND KUHNHENN reagent).

Table 6. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 30 min., N/10 ROSEN MUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
78.8	373.0	367.4
60.8	155.2	362.7
59.6	147.6	356.6
51.0	104.2	349.7
47.4	89.9	349.5

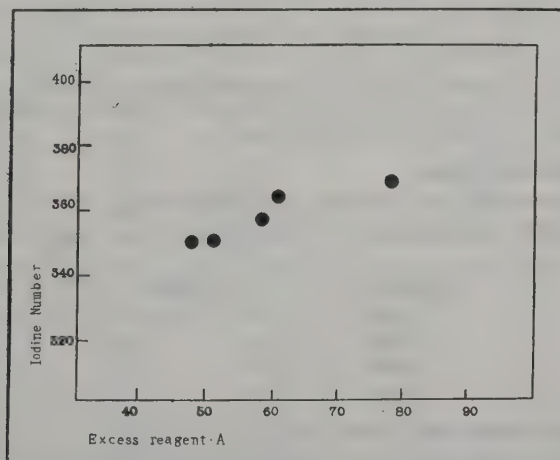


Fig. 6. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 30 min., N/10 ROSEN MUND-KUHNHENN reagent).

これも略々 15 分の時と同様に過剰率の減少に伴つて沃素価が低下する傾向を示している。

c) squalene と squalane の混合物

squalene と squalane (squalene を水素添加して沃素価 1 以下としたもの) を 100 g 中 81.8 g : 18.2 g の割合に混合したものを作つた。この混合物の沃素価の計算数は 327.3 である。このものゝ沃素価を N/5 の試薬を用いて作用時間 15 分として過剰率を変じて測定した処 Tab. 7 及び Fig. 7 に示すように squalene 単独の場合と同様に過剰率の減少と共に沃素価が低下して眞の沃素価を掴むことは出来なかつた。

Table 7. Relation of excess reagent and mixture of squalene-squalane (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENEMUND-KUHNHENN reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
61.8	161.7	341.6
57.2	133.7	334.0
47.8	19.2	325.7
43.8	78.0	317.3
40.5	68.1	317.0

(Calcd. l. no. 327.3)

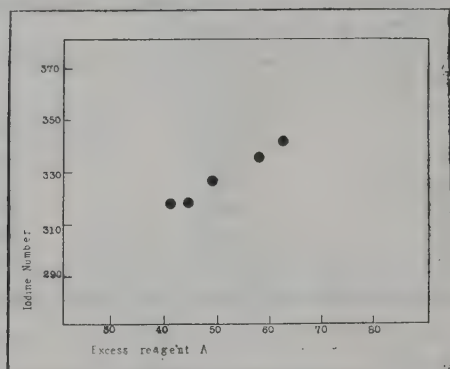


Fig. 7. Relation excess reagent and mixture of squalene-squalane (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENEMUND-KUHNHENN reagent).

f) squalene の水素添加物の沃素価

次に squalene を RANEY 触媒を用いて水素添加して水素添加の程度を異にした次の 7 種の部分水素添加物を得た。(水素添加の進行と共に屈折率は低下する。飽和化合物 squalane の n_D^{20} 1.4436 である)。

試験番号	屈折率(40°C)	試験番号	屈折率(40°C)
a	1.4890	e	1.4563
b	1.4790	f	1.4558
c	1.4710	g	1.4498
d	1.4635		

これらの試料につき々々沃素価と測定した結果を Tab. 8, Fig. 8 に示した。

こゝに見られるように水素添加が進むに従つて、過剰率の減少に伴う沃素価の低下が少なくなつて来る。Sample 5, 6, 7 になると過剰率 A 50% 以上の場合は略々一定した値が得られる。

即ち squalene の沃素価測定に於て異常な影響を与える因子は或る程度の水素添加により消失する。

iii) KLEE-BENHAM 法* による squalene の沃素価測定結果

試薬は KLEE-BENHAM 両氏の指示に従い、次の如く調製した。即ち氷醋酸 40 cc を 3 ケのフラスコにと

Table 8. Relation of excess reagent and iodine number of hydrogenated squalene
(Relation time, 15 min., N/5 ROSENHUND-KUHNHENN reagent).

a) n_D^{40} 1.4890 (Original)			b) n_D^{40} 1.4790		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
76.2	320.0	385.3	80.4	409.0	324.0
68.1	213.0	371.5	70.7	241.0	322.0
52.9	112.3	368.9	76.8	210.0	316.3
51.0	103.7	367.0	57.5	135.2	307.6
45.2	82.3	356.2	49.3	97.1	301.2
35.5	55.0	345.8	42.7	74.5	292.0
32.5	48.2	343.8	29.9	42.5	283.9
17.1	20.6	330.8	25.1	33.6	275.6
6.4	6.9	321.7			
c) n_D^{40} 1.4710			d) n_D^{40} 1.4635		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
84.8	550.0	279.2	80.7	417.0	201.9
80.5	412.5	266.9	72.8	267.0	264.2
75.1	300.5	264.3	68.0	212.5	203.5
70.4	237.8	258.3	63.2	172.2	202.7
61.5	159.4	251.0	57.4	134.3	200.9
50.5	103.7	245.5	53.4	114.8	193.2
42.8	74.7	237.7	46.9	88.6	192.3
34.8	54.6	229.0	43.5	77.0	188.4
			29.5	41.9	179.9
e) n_D^{40} 1.4563			f) n_D^{40} 1.4558		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
74.3	289.0	131.5	74.4	291.0	119.8
48.5	94.1	131.1	63.9	176.8	119.3
36.8	58.2	128.9	56.4	129.2	118.8
26.7	36.4	121.6	43.4	76.7	114.2
20.1	25.1	114.4	37.8	60.9	111.9
10.8	12.1	110.2	31.4	45.7	108.0
			27.3	37.6	103.2
g) n_D^{40} 1.4495					
Excess A	Excess B	I. no.			
86.5	639.0	64.6			
81.9	452.7	61.9			
67.2	204.1	60.6			
65.4	188.3	59.8			
62.4	165.7	59.0			

* ROSENHUND-KUHNHENN 氏法の改良法。

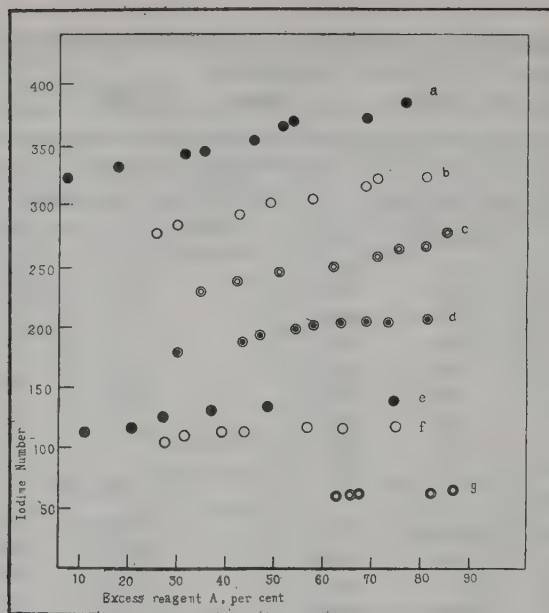


Fig. 8 Relation of excess reagent and iodine number of hydrogenated squalene (Reaction time, 15 min., N/5 ROSENMUND-KUHNHENN reagent).

りその一つにピリヂン 28.4 ± 2 g を徐々に加え、次のフラスコに 35.5 ± 2 g の濃硫酸を冷しながらとる。そして第2のフラスコの内容を第1のフラスコに冷却しつつ加える。第3のフラスコに 28.35 g の臭素を加えてこれを先の2つの混合溶液に加えて全量を 3.5 l とする。試料を 10 cc の四塩化炭素に溶解し、試薬 50 cc を加え、これに触媒として 2.5% の醋酸第2水銀氷醋酸溶液を 10 cc 加えて沃素価を測定した。

KLEE-BENHAM 両氏はこの方法は短い反応時間で正しい沃素価を得ると述べているが Tab. 9, Fig. 9 に示す如く squalene に於ては両氏の方法に従つて触媒を用いて測定しても一定の値は得られなかつた。

iv) HANUS 法による squalene の沃素価測定結果

測定液 RUPP 氏の簡便法により沃度 13.2 g を氷醋酸 1 l に溶解し、これに臭素 3 g を加えて調製した。測定液 25 cc 四塩化炭素は 10 cc を用いた。

この結果は Fig. 10, 11, Tab. 10, 11 に示す如く、過剰率の量により沃素価が甚だしく変化し一定の沃素価を得がたい。

Table 9. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/10 ROSENMUND-KUHNHENN reagent + Catalyst of KLEE-BENHAM).

Reaction time, 1 min.			Reaction time, 5 min.			Reaction time, 15 min.		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
75.2	303.2	426.0	76.0	316.0	417.4	70.8	241.7	405.9
56.0	127.3	422.6	59.5	146.7	416.8	60.2	151.0	394.3
44.3	79.3	403.7	47.5	91.9	395.3	55.4	124.3	380.9
38.0	61.3	398.9	45.8	84.7	394.1	47.6	90.6	380.6
			34.8	53.5	386.0			

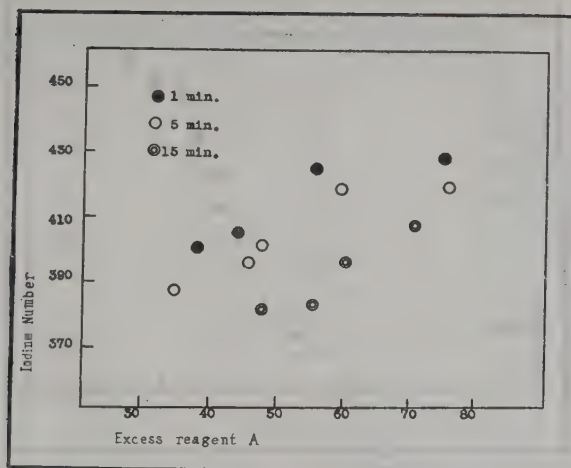


Fig. 9. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/10 Rosenmund-KUHNHENN reagent+catalyst of KLEE-BENHAM).

Table 10. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 min., N/5 HANUS reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
85.3	850	373.6
81.4	437	365.5
76.6	326	362.6
74.8	298	347.7
72.1	259	336.3
70.6	240	327.0
68.6	217	317.1
64.4	181	296.7
59.3	146	287.8
56.8	134	284.7
50.6	103	271.8

Table 11. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 HANUS reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
76.1	303	452.3
72.4	262	392.3
69.7	230	343.6
64.8	179	304.8
63.5	170	295.2
61.5	158	271.6
59.7	148	246.7

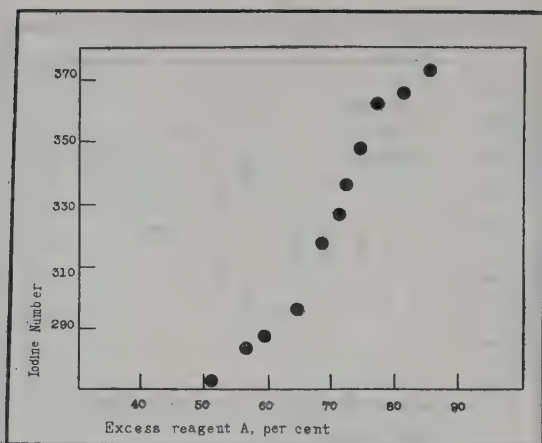


Fig. 10. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 min., N/5 HANUS reagent).

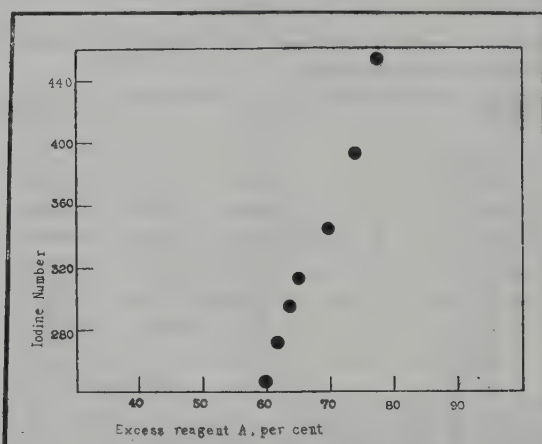


Fig. 11. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 HANUS reagent).

v) WISS 法による squalene の沃素価測定結果

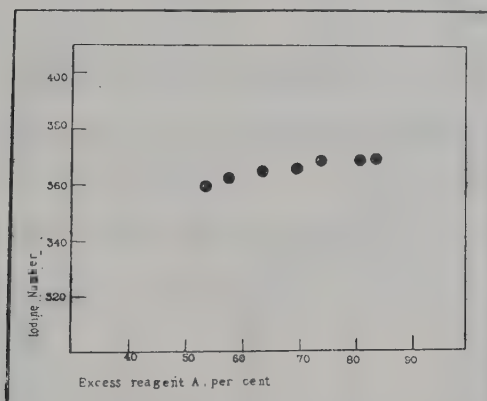
測定液——三塩化沃素 7.9 g 及び沃素 8.7 g を各別に氷醋酸に溶解して後混合し、氷醋酸を以て 1*l* とした。測定液 25 cc, 四塩化炭素は 10 cc を用いた。

a) 作用時間 1 時間の場合

作用時間を 1 時間として測定した時の結果は Tab. 12, Fig. 12 に示す如く、今迄の結果の中では最も一定した値を得られた。実用的には最も用い易い方法であると考えられる。

Table 12. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 1 hr., N/5 Wijs reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
83.2	492	369.9
80.4	409	369.5
73.4	275	369.2
69.6	228	364.7
63.5	174	364.3
57.2	133	362.0
53.3	114	359.1

**Fig. 12.** Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 1 hr., N/5 Wijs reagent).

b) 作用時間 2 時間及び 20 時間の場合

作用時間を 2 時間及び 20 時間として行つた場合の結果は Tab. 13, 14, Fig. 13, 14 に示したが 2 時間の場合は 1 時間の場合よりも過剰率の大小の差による沃素価の高低の差が大きい。20 時間の場合では、この傾向が更に甚だしい。

Wijs 法の場合作用時間 1 時間とした時、理論値に近く、それ以外の時は理論値から離れてしまうがその原因は不明である。

Table 13. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 2 hrs., N/5 Wijs reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
82.9	485	376.9
75.9	355	371.4
72.8	267	365.3
65.0	185	363.3
63.0	170	358.7
53.2	113.5	352.6
49.0	96.1	348.6

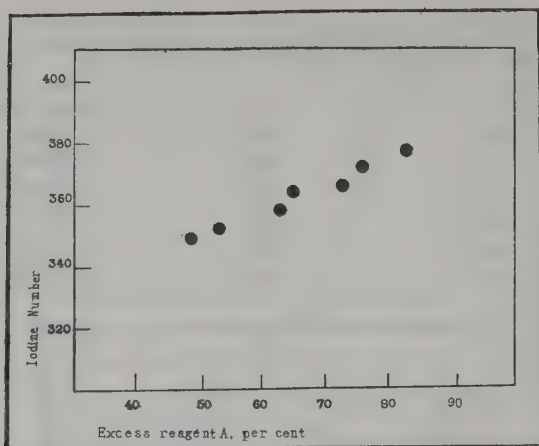


Fig. 13. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 2 hrs., N/5 Wils reagent).

Table 14. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 Wils reagent).

Excess A	Excess B	Iodine number
78.1	357	456.3
75.1	301	435.9
71.5	251	415.8
65.9	193	495.6
58.9	140	392.5
43.4	76.7	371.9

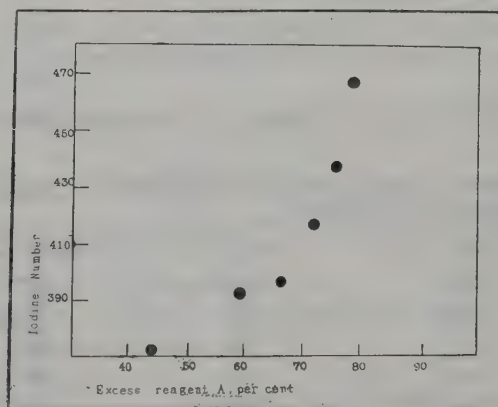


Fig. 14. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (Reaction time, 20 hrs., N/5 Wils reagent).

c) 作用時間を 5 分及び 30 分とし KLEE-BENHAM 法の触媒を用いた時
作用時間を 5 分及び 30 分として夫々 KLEE-BENHAM 両氏の用いた醋酸第 2 水銀を触媒として用いた結果を Tab. 15, Fig. 15 に示した。

Table 15. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/5 Wils reagent+Catalyst of KLEE-BENHAM).

Reaction time, 5 min.			Reaction time, 30 min.		
Excess A	Excess B	I. no.	Excess A	Excess B	I. no.
82.0	405.0	356.1	77.8	349.0	377.8
66.2	195.5	355.0	61.3	157.6	370.6
56.1	127.7	354.8	54.4	119.0	369.8
51.2	105.2	352.9	43.3	76.4	366.0
36.4	57.2	351.6	34.3	52.2	366.0

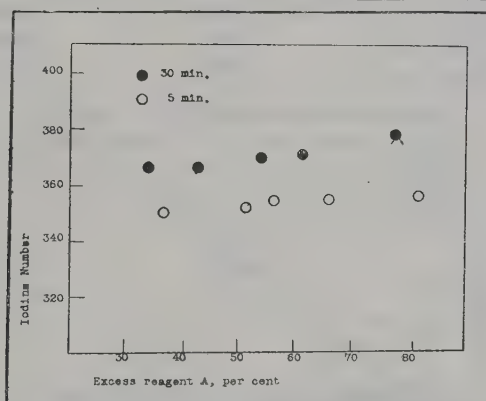


Fig. 15. Relation of excess reagent and iodine number of squalene (N/5 Wils reagent+catalyst of KLEE-BENHAM).

こゝに示される通り 5 分ではやゝ一定した値を得るが、理論値より低めである。30 分ではやゝ不定であるが理論値に近い値を得る。

上述の如く squalene の沃素価は一般の測定法によつては一定の値が得られないから、炭化水素の沃素価から、炭化水素中の squalene 量を算出することは現段階では問題である。次に我々は炭化水素の比重或は屈折率から squalene 量を算出することが可能か否かを吟味することにした。

(B) 深海産鮫類肝油より得た炭化水素の屈折率及び比重

我々は深海産鮫類肝油中の炭化水素を squalene 及び pristane のみより成ると仮定し、両者の比重及び屈折率を基礎として、供試炭化水素の比重或は屈折率より squalene 量を算出し得るか否かを検した。

i) 試料

(a) squalene——沃素価吟味の実験試料と同一のものである。

(b) pristane——東京市場にて求めたウバザメ *Cetorhinus maximus* 肝油を蒸溜して低沸点部をとり、アルミナ吸着法を行つて、その初期に通過する部分をとつた。

(c) ヘラツノザメ肝油——相模湾産のヘラツノザメ *Deania sp.* 肝油 3 種を用いた。これらの肝油が

ら前報の方法で炭化水素をとりこれを試料とした。

(d) ウバザメ肝油 —— 上記 (b) と同じ肝油から前報の方法で得た炭化水素を用いた。

ii) squalene, pristane の比重及び屈折率

或る炭化水素が squalene と pristane のみより或るとすれば炭化水素の屈折率又は比重より炭化水素中の squalene 量を算出することが出来る筈である。試料とした squalene 及び pristane の屈折率と比重を夫々測定した結果を Tab. 16 に示す。これより Fig. 16 に squalene と pristane の屈折率、比重の座標を夫々 a, b を以て示しこれを結ぶ直線を引く。若しもある鯨肝油中の炭化水素が squalene と pristane のみより成るならば、その炭化水素の屈折率、比重の座標は ab 上にある筈である。事実 squalene 48.14%, pristane 51.86% の混合物を作りその屈折率及び比重を測定した結果は Tab. 16 に示す如くであり、Fig. 16 に於てこの屈折率及び比重の値より求めた c 点は線上にある。

Table 16. Refractive index and specific gravity of squalene and pristane.

Sample	Refractive index 40°C.	Specific gravity 15°C.
Squalene	1.4890	0.8661
Mixture	1.4580	0.8220
Pristane	1.4316	0.7837

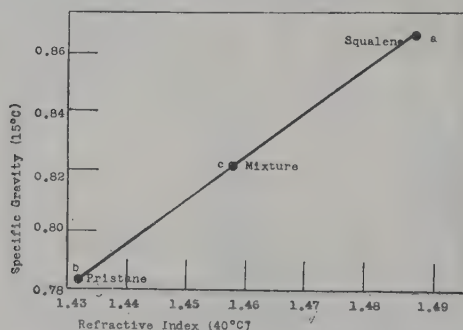


Fig. 16. Refractive index and specific gravity of squalene and pristane.

ii) ヘラツノザメ肝油の炭化水素の比重と屈折率に就て

3種のヘラツノザメ肝油から夫々前報の方法で炭化水素をとり、その比重と屈折率を測定した結果を Tab. 17, Fig. 17 に示した。

図中の線 a, b は Fig. 16 に示した線である。図に見るように比重に較べて屈折率の値が高い。

iv) ウバザメ肝油の炭化水素の比重と屈折率に就て

ウバザメ肝油から同様の方法で炭化水素をとり、その比重と屈折率を測定した処、屈折率 n_D^{40} 1.4815, 比重 d_4^{15} 0.8297 であった。これはヘラツノザメ以上に屈折率の値が比重に較べて高い。

v) ヘラツノザメ肝油, ウバザメ肝油の炭化水素の屈折率及び比重より squalene 量の算定

前記のヘラツノザメ肝油, ウバザメ肝油から得た炭化水素が仮りに pristane 及び squalene のみから成るとして比重と屈折率から夫々 squalene 含有率を求めた結果を Tab. 18 に示した。

表に見るように比重から計算した squalene 量と屈折率から計算した squalene 量とは相当に喰ひ違ひがあり、ウバザメでは殊に甚しい。即ち炭化水素が squalene 及び pristane の2種のみから成っていると

Table 17. Refractive index and specific gravity of unsaponifiable matter of *Deania* liver oil.

Sample No.	Refractive Index 40°C	Specific Gravity 40°C
1	1.4872	0.8603
2	1.4875	0.8605
3	0.4882	0.8622

いう仮定は不都合である。

squalene 以外の炭化水素が既知の一つの炭化水素のみである以外は屈折率或は比重を測定してそれから squalene 量を算出することは不可能である。

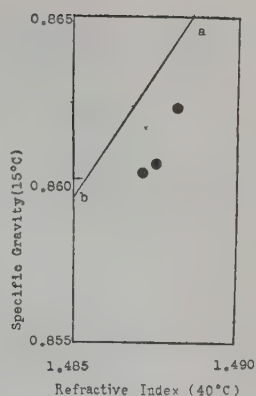


Fig. 17. Refractive index and specific gravity of unsaponifiable matter of *Deania* liver oil.

Table 18. Squalene contents of unsaponifiable matter of *Deania* and *Cetorhinus* liver oil calculated by refractive index and specific gravity.

Sample	Squalene contents calculated by	
	Refractive index 40°C	specific gravity 15
<i>Deania</i> 1	96.9	93.0
<i>Deania</i> 2	97.4	93.2
<i>Deania</i> 3	98.6	95.3
<i>Cetorhinus</i>	86.9	55.9

(Ⅳ) 摘 要

炭化水素中の squalene の量を炭化水素の沃素価から算定する方法に就て検討した。squalene の沃素価は Wijs 法を用い作用時間を 1 時間とした場合は略一定した値を得られるが、FITELSON 氏の如く炭化水素の沃素価を ROSENMUND-KUHNHENN 氏法で測定し、その沃素価より squalene を算出することは我々の吟味の範囲では一定の沃素価を得難いから、この方法により squalene 量を算出することは問題であろう。

炭化水素の屈折率或は比重から squalene 量を算出出来るか否かにつき検討したが、炭化水素の屈折率或は比重から squalene の量を算出することは出来なかつた。炭化水素中の squalene 量を算定するには他の方法につき考究せねばなるまい。

後 記

本稿を終るに当り文献を贈与された J. FITELSON 博士に深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) I. FITELSON: *J. A. O. A. C.*; **26**, 499-506 (1943).
- 2) H. BENHAM and L. KLEE: *J. Ame. Oil Chemist's Soc.*, **27**, 127 (1950).

れん 製 品 の 研 究—Ⅲ. すり身の物性の測定法について

松本重一郎・新井とみ子

(東海区水産研究所)

Studies on Fish Meat Jellies—III. Measurement of Physico-Chemical Properties of Fish Paste J. Juichiro MATSUMOTO and Tomiko ARAI

“Kamaboko” is a jelly product prepared by steaming the fish meat paste containing salt and is popularly consumed in Japan. Study on the physico-chemical properties of the paste before steaming is supposed to have an important bearing on improving quality of the product. However, these properties have been left untouched perhaps because of the complicated visco-elastic behaviors of the paste. With an aim to study them by rather simple methods, the authors took up some characteristics out of various behaviors of the paste. Two methods adopted for this purpose are described below.

a) For measurement of **adhesive power**: An aluminium disc of 20 mm. in diameter was stuck on sample paste, to be pulled up with increasing tension through a wire spring. The critical tension, or the extension of the spring at the instant when the disc jumped off sample was measured as a criterion (Figs. 1 and 2A). Measurement on a series of samples, exchanging three sticking parts from one to the other (Fig. 2), proved that this method indicates satisfactorily something substantial of the paste (Fig. 3).

b) For measurement of **resistance on push-in**: A plunger system gelometer, 10 mm. in diameter, previously reported* has been modified for the present test. The load on plunger, when it pushed into the paste by 10 mm. in depth, compared as a criterion of viscosity.

The variation of repeated measurements was not always little in the above methods (Tables 1 and 3). However, the confidence limit of population mean of observed triplicate values proved that both methods fulfil the requirement to conveniently reveal the phenomena concerning the changes in the visco-elastic properties, and especially those observed in the setting of fish paste (Tables 2 and 4).

More precise measurement of the visco-elastic behaviors on rheological stand point is expected to promote the study on fish meat paste.

* *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.*, 17, (12), 377-384 (1952).

I ま え が き

足はれん製品の品質を決する重要な要素として既にしばしば研究されているが(松本等: 1952 a¹⁾, L²⁾ 参

1952 年 11 月 30 日受理 東海区水産研究所業綴 B 第 95 号 (印刷費負担)

照), れん 製品 の 形成 される 中間 過程 である なま の すり 身 の 物性 を 研究 する こと は 明ら か に 重要 である に 拘ら ず, 研究 され た ところ は 少い。 すり 身 は 恐ら く 典型 的 な 粘弾 性 の 流体 である から, その 性質 を 観察 する に は 久山 (1946⁹⁾) や 中川 (1950¹⁰⁾, ¹¹⁾) が 用い た よう な 二重 円 盤 迴転 法 に よる の が 先ず 妥当 である。 しか し, この 装置 は 精密 で 使用 に 習熟 を 要し 且 高価 である 上に, 魚肉 すり 身 の 如く, かなり 高度 の 粘性 が あつて 而も 坐つ た 後 で 著し く 弾性 を 増す よう な 物質 に 適用 する に 就て は 多少 の 疑が 持た れ た の で 簡易 な 測定 法 を 求め た*。 既に 平野 (1939⁶⁾) と 清水 (1944⁷⁾) が 着目 し た よう に, 粘着 性 と 粘性 と は すり 身 の 著し い 特性 である ので, 私たち は これら の 装置 を 吟味 し て 多少 の 改良 を 加え, 粘着力 と 押込み の 抵抗 と して すり 身 の 特性 を 表わ そ う と し た。

Ⅱ 粘着力の測定法

平野 (1939⁶⁾) は 肉糊 即ち すり 身 の 中 に 一定 形状 の アルミ ニウム 板 を 垂直 に 押込 ん で 後, 引き 上げ ら れ た 板 に 附着 し て 来る すり 身 の 量 を 秤り, これ が すり 身 の 放置 中 に 減少 する 事実 を 観測 し て 坐り の 速さ を 較べて

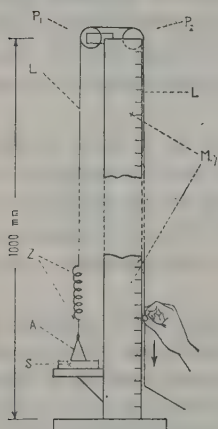


Fig. 1 粘着力を測定する装置

Apparatus to measure the adhesive power.

- S: 試料, Sample paste.
A: 密着部, Sticking part (see Fig. 2).
Z: ぜんまい, Spring.
L: 糸, Cotton line.
 P_1, P_2 : 滑車, Pulleys.
M: ものさし, Scale.

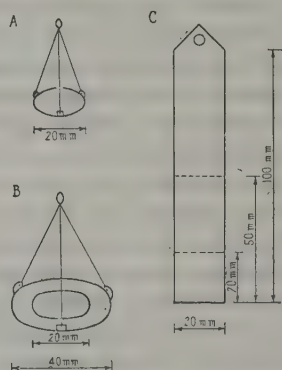


Fig. 2 粘着力測定のための密着部分

Sticking parts used in measuring adhesive power (made of Aluminium plate).

- A: 円盤, A disc.
B: 環状の円盤, A disc with a concentric hole of 20 mm. in diameter.
C: 垂直板 (20 mm. 又は 50 mm. の深さに挿しこむ), A plate inserted upright into the paste by 20 mm. or 50 mm. in depth.

* この方法についてはその後太竹 (1952¹⁰⁾) が魚肉のすり身にも適用したが, この場合は特に水を多量に加えて粘度を小さくしたすり身を用いている。れん製品原料としてのすり身そのまゝの研究にはまだ検討の余地があると思われる。

いる。この方法はかなり多量でしかも多すぎない水分を含む限られた濃度のすり身についてのみ適用出来るものである上に、板を引き上げる際の力学的構造が複雑かつ不明瞭であるので、これらの欠陥を補うために板を引上げたり類似の仕事を行うときに板とすり身との間に伝力力をぜんまい秤を用いて測る方法を採用し、これを粘着力 (Adhesive power) と呼ぶこととした。

即ち Fig. 1 に示すように柱にとりつけた棚に試料すり身 S を置き、これに直径 20 mm のアルミニウム製の円盤 A を密着させる。柱の上端の滑車 P₁ から糸 L を垂らし、その下端にぜんまいをつけ、ぜんまいの下端は円盤 A の吊り手に引っかけ、糸の他端は別の滑車 P₂ を通して柱の裏側に垂らし、ゆとりを残したまま下端を固定して置く。ぜんまいの伸びを糸の移動によって測るために柱の裏側に物差し M をとりつける。測定を行うには糸の端を軽く引けばぜんまいと糸の遊びを去り垂直に一直線とし、次に一定の速さで裏側の糸を引き下げてぜんまいを伸長させる。密着点に伝力力が加えて行く中にすり身と円盤との間が通ち切れるから、その瞬間に糸の移動を止め、移動した距離を物差しの上で読みとる。ぜんまいは用いられる程度の張力では、伸びが張力の大きさに比例する Hooke の法則の範囲内に入るような強さに作り、予めの伸びと張力との関係の測つて置けば密着点が絶ち切れた瞬間の限界張力を力の単位で知ること出来るし、伸びの長さで比較することも出来る。この直径 20 mm の円盤の他に、直径 40 mm、内径 20 mm の環状板 B を密着させ、又平野の用いたような巾 20 mm、長さ 100 mm、厚さ 1 mm のデュラルミン板 C を 20 mm、或は 50 mm の深さにまですり身の中に垂直に挿し込んで、同様の測定を試みた (Fig. 2)。板を垂直に引き上げる場合には最初じわじわと抜けはじめの中に急に速かに上るところを限界点とした。糸を手で引き下げる速さは主観的に易いが、毎秒約 5 cm を基準とした。すり身に円盤を密着させる処は予めへらで平にして気泡などが残らないようにし、円盤を軽く押し込んでから周囲にはみ出したすり身を取り除いたが、測定値が不揃いでその原因が鑿形の不良にあると思われたときには測定をやり直した。

II 粘着力の精度について

魚肉すり身のように極めて粘潤な物質の粘着力等については、従来あまり明らかにされていないようであるから、この種の物性の明析且絶対的な基準となる標準物は容易に得られない。それ故種々の試料について実際に行つた結果そのものから誤差の大きさを求め、再現性と信頼度の良否が判断されるべきであつて、そこにある統一が見られるならば、この測定は一貫した実在的な要素を測つているのだと考へた。

イ) 粘着させる物体の形状の比較

新鮮なヨシキリザメの肉を 20°C に放置する時間を種々に変えて作つた階段的に鮮度の異なる魚肉原料から条件を一定にして調製した魚肉すり身について、上記の 2 種の円盤と 2 種の平板の使い方を比較した。3 回づつの測定の平均値を一点で表わすならば Fig. 3 の如くなる。粘着力の理論的意義については実験的に確かな根拠がないが、この図に見るように 4 種の測定法による夫々の曲線が互いに相似していることは、この簡単な測定法でも個人差は少く測定用のなすことを示している。円盤 A を用いたときは粘着力の変化は少いが、密着させ易い点と断ち切れ方が明瞭である点から却つて精度もよく取扱ひ易いので、これを採用することとした。

ロ) 小円盤を用いたときの精度について

小円盤 A を用いたときには、各々 3 ケの測定値の組の中で Table 1 の如くかなりの変動があるので、これを数理統計学的に吟味して見た。

合計 20 種の試料について Table 1 の値を含む各 3 ケ総計 60 ケの測定値を集め、その中先づ平均値がぜんまいの伸びで 5 cm を超えるもの 10 種 (k), 30 ケ (l) の群につき、前報²⁾に於てれん製品の凹みの強度又は破れの強度に就て行つたと同様の方法により母平均の信頼限界³⁾を算出した。即ち分散分析表⁴⁾を作つて級内分散 n^2 を求めると、未知の試料についての 3 回の測定の平均値を $\bar{x}$ とするとき、その試料の粘

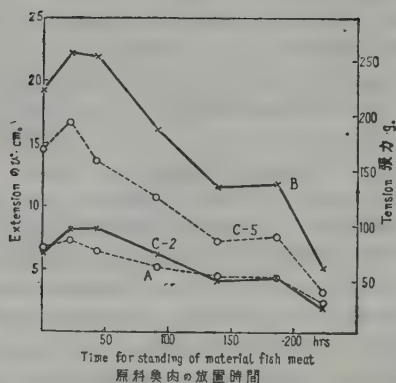


Fig. 3 接着部分の4種の型の比較

The correspondence of the variation curves of adhesive power observed with four types of sticking part in Fig. 2.

Curve A: 円盤 A, Disc A (Fig. 2).

// B: // B, // B (//).

// C-2: 垂直板 C (深さ 20 mm まで), Plate C inserted by 20 mm. deep (Fig. 2).

// C-5: 垂直板 C (深さ 50 mm まで), Plate C inserted by 50 mm. deep (Fig. 2).

Table 1 各種の試料に対する粘着力の測定値の一例 (円盤Aによる値の変動を示す) An example showing the variation of adhesive power with disc A in Fig. 2, measured on various samples.

試料番号	粘 着 力 (ぜんまいののび)			cm
	測 定 値			平 均 値
1	6.7	6.1	6.1	6.3 ₀
2	8.7	8.0	7.8	8.1 ₇
3	8.5	7.8	8.2	8.1 ₇
4	5.4	6.8	6.3	6.1 ₇
...	...	...	...	...
Sample number	Values observed			Average value $\bar{x}$
	Adhesive power (extension of spring) cm.			

Table 2 粘着力の3回の平均値に対する母平均の信頼限界 (円盤 A による)
The confidence limit of population mean for each routine triplicate measurements of adhesive power with disc A.

	のびの平均 $\bar{x} < 5 \text{ cm}$		のびの平均 $\bar{x} > 5 \text{ cm}$		
	の び	張 力	の び	張 力	
分 散 u^2	0.576 ^a	0.644 ^a	0.546 ^a	6.14 ^a	Variance u^2
$u_1/\sqrt{F/N}$	0.69	7.7	0.66	7.4	$u_1/\sqrt{F/N}$
母平均の信頼限界	$\bar{x} \pm 0.69$	$\bar{t} \pm 7.7$	$\bar{x} \pm 0.66$	$\bar{t} \pm 7.4$	Confidence limit of population mean
試料の数 k	10	—	8	—	Number of samples k
測定の全度数 l	30	—	24	—	Total number of measurement l
F ($\alpha=0.05$)	4.35	—	4.49	—	F ($\alpha=0.05$)
	Extension	Tension	Extension	Tension	
	Average extension $\bar{x} < 5 \text{ cm.}$		Average extension $\bar{x} > 5 \text{ cm.}$		

分 散, Variance u^2 : Calculated out of l measurements for k samples.

自由度 Degree of freedom: $n_1=1$, $n_2=l-k$.

$N=3$: 測定回数 Repetition number for each routine measurement.

$\bar{x}$: のびの測定の3回の平均値, Average of triplicate measurements of extension.

$\bar{t}$: のびから換算した張力の平均値, Average of tension calculated from extension, g.

粘力の母平均の信頼限界は

$$\bar{x} - u_1 \sqrt{\frac{F}{N}} \leq m \leq \bar{x} + u_1 \sqrt{\frac{F}{N}}$$

となる。但し F は危険率 (α) に於ける F 分布の値, $N=3$, $n_1=1$, $n_2=l-k=30-10=20$ 。

同様の方法によりのびの平均が 5 cm に達しない例 10 種についても母平均の信頼限界を算出した (Table 2)。いふかえれば一つの試料について測定を数限りなくくり返した場合に得られる平均値が、同じ試料につき 3 回だけ測定した際の平均値 $\bar{x}$ をはさむこの範囲の外に落ちる確率は 5% を超えない。危険率 (α) が 5% の場合には $u_1 \sqrt{\frac{F}{N}}$ がいずれも 0.7 cm, 即ち 7.7 g 以下であるから、一見頼りな気に見えるこの測定法は、殊の外よい精度を持つていることが判る。

IV 押込みの抵抗の測定法について

清水 (1944⁷⁾) が魚肉すり身の坐りを硬さの変化として測定したと同じ装置 (松本, 新井 1952²⁾) を用い、而も蒸煮れん製品の足の測定の場合と異つて直径 10 mm の球形 plunger を使用し、条件を種々に変えて測定法を吟味した結果、次の方法を基準と定めた。即ち始動の位置に plunger を押し上げて固定した後、この尖端に平に整形したすり身の表面を接するように当て、止め金を外して plunger に心棒と皿とフラスコ (なるべく軽いものを選ぶ) との重量をかける。すり身が軟い間はこの荷重が 50 g に達しない中に plunger は容易に沈下するが、粘度が高くなるか、又は坐りが起つてすり身が弾性体となつた後には、フラスコに水銀を滴下して荷重を増したときにはじめて plunger が沈下しはじめる。試料のすり身が粘性流体であるときには沈下の仕方に明瞭な区切りがないので、清水の方法にならつて沈下の距離が 10 mm に達するとき

の心棒にかかる全荷重を粘度の尺度とした。このとき水銀の滴下は毎秒は $\frac{1}{2}$ g となるように指先きで加減したが、軟かくないすり身では一旦 plunger が侵入しはじめるとスルスルと沈下して忽ち 10 mm に達することが多かったので、この際は始動の点で水銀の滴下を止めた。

清水はこの値を **硬さ** と称んだが、これは坐つた後の弾性体の破壊に対する強さを意味して用いられたものと考えられる。坐りの本質を研究するためには、私たちは粘性の強い流体としてのすり身が弾性体に転移せぬ中から観察せねばならないと考え、上記の測定による値を**押込みの抵抗** (resistance on push-in) として表わした。粘性流体から弾性体に到る本質的な変化をかゝる単一な量の変化で一義的に把もうとすること自身が無理であつて、こゝに rheology 的取扱ひの意義がある。今の場合に荷重の値の高いところでは試料の弾性的性質が著しくなり、ゲルの破壊する限界条件が測定され、値の低いところでは粘性流体であつて、plunger は高粘度の流体的抵抗を受けつゝ、すり身の中へ押し込まれると考えられる。各種の試料に対してこの方法を適用して見たところ、水分が多く粘度の低いすり身に対してはむしろ荷重を一定 (例えば合計 75 g) として plunger が試料の表面から 10 mm 沈下するに要する時間 (秒) で比較することも適當であつて、別の実験ではこれによつて坐りの出現の初期を発見することが出来た。

V 押込み粘度の精度について

この方法により Table 1 と同じ試料について測定した結果は Table 3 のようになる。

押込みの抵抗が 100 g を超えた試料は粘着力も極めて小さくなり、普通のすり身と際立つた差が見られるので、3 回の測定の平均値の 100 g のものを境にして 2 つに分け、以下のものは 10 種 (I) 30 ケ (k) の測定値につき、又 100 g 以上のものは 8 種 24 ケの測定値について、前述の (II) ロ) に於けると全く同様な方法で母平均の信頼限界を算出した。即ち Table 4 に見る通り 100 g 以下の場合には精度が意外に高いことが判る。

VI 考 察

1) 粘着力 T として測られているものは 2 通りに考えられる。すり身の板に対する附着力 ΣA がすり身の凝集力 ΣC より大きいとき ($\Sigma A > \Sigma C$) には、すり身の凝集力 ΣC を測り、 $\Sigma A < \Sigma C$ のときに

Table 3 各種の試料に対する押込みの抵抗の測定値の一例 (値の変動を示す)

An example showing the variation of resistance on push-in observed on various samples.

試料番号	押 込 み の 抵 抗 (荷重 g で示す)			平 均 値
	測	定	値	
1	74	83	80	79 ₀
2	132	93	98	103
3	56	64	55	57 ₇
4	42	48	42	42 ₇
5	278	244	332	285
...	...	...	...	...
Sample number	Values observed			Average value $\bar{y}$
	Resistance on push-in (expressed with load g.)			

Table 4 押込みの抵抗の3回の平均値に対する母平均の信頼限界

The confidence limit of population mean for each triplicate measurements of the resistance on push-in.

	平均値 $\bar{y} < 100\text{g}$ のとき	平均値 $\bar{y} > 100\text{g}$ のとき	
分散 v^2	11.05 ²	71.77 ²	Variance v^2
$v\sqrt{F/N}$	13.3	88	$v\sqrt{F/N}$
母平均の信頼限界	$\bar{y} \pm 13.3$	$y \pm 88$	Confidence limit of population mean
試料の数 k	10	8	Number of samples k
測定の全度数 l	30	24	Total number of measurement l
$F (\alpha=0.05)$	4.35	4.49	$F (\alpha=0.05)$
	Average value $\bar{y} < 100\text{g}$	Average value $\bar{y} > 100\text{g}$	

自由度, Degree of freedom: $n_1=1$, $n_2=l-k$. $N=3$: 測定回数 Repetition number for each routine measurement. $\bar{y}$: 3 回の測定の平均値 Average value for each triplicate measurements.

は ΣA を測ることとなる。実際のところ前の場合には円盤が離れたときに比較的粘り気の強いすり身が円盤に附着して居り、後の場合には離れた円盤の表面には何も附着していない。

附着力 ΣA が単なる物理的真空に基く密着力によるのではなく、すり身と板との間の物理化学的な親和力に由来することは、Fig. 2 の実験に於て力が界面に平行に働いても、垂直に働いても、同じ関係が得られることによつて理解できる。

2) 押込みの抵抗として測られているものは、主として球が粘性流体中を落下するときの抵抗であろう。すり身が坐りはじめると押込みの抵抗は増加し、100 g を超えるような試料では弾性体の弾性の降伏点を測ることとなり、測定値の変動が著しくなる。

3) 2 つの測定に於て誤差を小さくするためには、粘着力の測定の際の糸を引く速さと、押込みの抵抗の測定の際の水銀を落す速さをなるべく一定にすることが必要である。外力を加える速さによつて歪みの状態が異なることが粘弾性の特色であるからである。

VII 要 約

1) れん製品の足が原料すり身の性状によつて受ける影響を観察するために、すり身の特性的な物性を簡単に測定する次の2つの方法を定めた。

2) 粘着力: 直径 20 mm のアルミニウム製円盤をすり身に密着させぜんまいを介して円盤を吊り上げるときに密着面が外れるときの張力によつて比較する (Figs. 1 及び 2)。

3) 押込みの抵抗: 直径 10 mm の球型 plunger の軸に上部から荷重を加え、plunger が 10 mm だけ沈下したときの荷重を以て比較する。

4) 一つの試料に対してそれぞれ3回の測定をくり返し、平均値を採用することと定め、その際の母平均の信頼限界を算出した (Tables 2 及び 4)。その結果によればこれらの測定の再現性は悪くない。

5) この研究によつて魚肉すり身を充足的に研究するためには、すり身の物性に適した新しい rheology 的測定法の導入が必要であることが結論された。

終りに終始御指導を賜つた右田正男先生と高橋豊雄、永田米作の両氏に厚く感謝する。又費用の一部は水

産研究会の御援助によつたことを感謝を以て附記する。

文 献

- 1) 松本重一郎, 新井とみ子 a): 日水産, 17, 217~224 (1952).
- 2) " " b): ", 17, 377~384 (1952).
- 3) 久山多美男: 科学, 16, 149~150 (1946).
- 4) 中川鶴太郎 a): 科学, 20, 130~131 (1950).
- 5) " b): " ", 327~328 (").
- 6) 平野 弘: 日水産, 8, 29~40 (1939).
- 7) 清水 亘: 日水産, 12, 165~172 (1944).
- 8) 増山元三郎 a): "少数例のまとめ方と実験計画の立て方", 改訂版, 河出書房, 東京(1949), 35~36.
- 9) " b): "実験計画法大要", 東京図書, 東京 (1949), 10~12.
- 10) 大竹茂夫: 昭和 27 年 9 月 25 日 日本水産学会大会(函館)にて口演 (1952).

水産皮革の理化学的研究—Ⅳ^{*,**}

サメ皮の水分に就いて

高橋 豊雄・塩川 あや子

(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals—Ⅳ.

On the Water in Shark Skin

Toyoo TAKAHASHI and Ayako SHIOKAWA

We studied on the water in shark skin, aiming to obtain some knowledge on the character of the skin to be used for the raw material of leather and glue.

Results obtained were as follows.

(1) The contents of water in fish and frog skin are higher than in the skins of terrestrial animal tested (cf. Tab. 1 and Fig. 1).

(2) It seems that

(a) the water content in shark skin varies slightly depending on localities of the skin and

(b) the skin of the great blue shark, *Prionace glaucus*, contains more water than those of the bonito shark, *Isurus glaucus*, and the ground shark, *Carcharinus japonica* (cf. Tab. 3).

(3) The distribution of water in a shark skin (water content 76.5%) is shown in Table 7.

序 論

著者等は魚皮が革及び膠の製造原料としてどのような性質を有するかという事を検し、又出来うればその性質の生ずる原因が何であるかという事を知る事によつて、魚皮に対し適切な製革及び製膠方法を得たいと考え、特に水産皮革の原料として重要であるサメ皮について実験を行つている。

その一課題としてサメ皮の成分について検し、その内の水分含有量についての結果を茲に報告する。

元来生体組織は多量の水分を含有し、この水分は生体の生理機能に対し重要な意義を有すると共にその生体組織を利用するという立場から考えても大切なものである。

生体組織の水分含有量はその組織の種類によつて異り、又同一組織にても生物の種類、老若、季節等によつて差異を生じる。而してこれら水分は組織の中に於て一様な状態にて存在するものではなく、種々異つた状態にて存在している。通常生体組織の水分は自由水と結合水とに大別されている。

皮に於ても水分は皮蛋白であるコラーゲンと共にその主要成分をなし、通常陸産動物皮にては 60~70% の水分が含有されている。皮の水分について特にこれを研究したものは著者等の寡聞のためか少ないようである。実験結果の一資料として文献中に記載されたものを摘出してみると次のようである。

1953 年 1 月 5 日受理 * 東海区水産研究所業績 15 第 96 号, (印刷費負担)

** I ……魚皮革の耐熱性について, 日水会誌, 12, 35 (1943).

II ……同上, 日水会誌, 15, 599 (1950).

III ……サメ皮の保蔵について (予報), 日水会誌, 15, 777 (1950).

McLAUGHLIN, THEIS¹⁾ は牡牛皮の水分が 61.00 %、牝牛皮の水分が 63.1 %、犢皮が 63.35 % であると報告し、KOPPENHOEFER²⁾ が実験に用いた牛皮の水分は 62.8 及び 65.8 % であった。大塚及び小松³⁾ は犢皮及び豚皮の水分が 60~75 % 程度であると報告している。山田⁴⁾ は鯨皮の水分を測定し、長須鯨、白長須鯨及び抹香鯨の皮は上、中、下三層にて水分含有量を異にし、座頭鯨は全層同一であることを見、又鯨皮の水分含有量はその脂肪含有量に逆比例し、約 15~65 % であると報告している。越智⁵⁾ の報告によるとサケ皮の水分は約 63 % である。

前記のように生体組織の水分はこの組織を利用する立場からも重要な意義を有し、皮の水分もその皮を製革及び製膠する場合、その作業の種々の行程にて重要な因子となるものである。

即ち生皮を塩蔵する際の食塩の必要量及び乾皮とする際の難易等に対してその水分の多少が関係する事は勿論であり、又皮が鞣液に浸漬される際の皮の水分量は皮と鞣剤との結合に影響するもので、従つて出来上つた革の性質にも関連する。又一方皮が膠原料として用いられる際にはその水分の多少は膠の収量を左右するものである。

このように皮の水分というものは皮を利用する立場から重要なものであるが、このような観点から特に皮の水分について報告されたものはないようである。

著者等は水産皮革の重要原料であるサメ皮について上記の点を考慮しつゝその水分について二、三実験した。

即ち先ずサメ皮の水分を他種動物皮と比較し、次にはサメ皮の種類及び部位による差異を検し、更にサメ皮中に於ける水分の存在状態を推察する目的で、皮の水分の凍結状態、塩漬及び圧搾する際の脱水状態を検した。

実験の部

1. 種々の動物皮の水分含有量

サメ皮の水分を他種類の動物皮の水分と比較するために数種類の動物皮について水分含有量を測定した。得た結果は第1表の如くである。

Table 1 Water content in animal skin.

Kinds of skins	Water content, %
Cattle	68.9(2.2), 70.9(2.0), 71.2
Pig	42.5(36.3), 63.3, 68.1(4.1)
Rabbit	43.7(32.7), 49.6(29.1), 50.1(15.7)
Rat	67.1
Fowl	58.5
Frog	80.4~84.7
Carp	73.6
Goosefish	87.3~88.3(0.3)
Sharks*	66.8~88.3(0.01~0.4)

Figures enclosed by parentheses indicate fat contents of the skins.

* Great blue shark, bonito shark and ground shark.

表記の数値はサメ皮以外は測定数が少く、単なる一測定結果ではあるが大約の傾向を推察する事が出来ると思われる。

第1表の結果によると魚皮及び蛙皮は陸産動物皮に比して水分が多いようである。前者は大約 70~90 %, 後者は大約 45~70 % である。

皮の水分含有量と脂肪含有量の関係

魚肉にては脂肪含有量の多いもの程水分が少く事が知られ、皮の場合にもこの関係が認められ、山田が鯨皮について得た結果もこのことを明かに示している。

著者等の結果によると魚皮及び蛙皮は陸産動物皮よりも水分が多いようであるが、著者等が本実験に用いた魚皮は脂肪含有量の非常に少ないもので、サメ皮の粗脂肪含有量は生皮に対し 0.01~0.4 % 程度であり、アノコウ皮は約 0.3 % であった。これに反して陸産動物皮は比較的多量の脂肪を含有していた。

従つて著者等の得た結果から魚皮と獣皮との水分を比較するためにはそれらの脂肪含有量を考慮する必要があると考えられる。

このように考へて著者等の得た結果及び諸研究者の結果から動物の種類に関係なく皮の水分含有量と脂肪含有量との相関を図示してみた。それが第1図である。

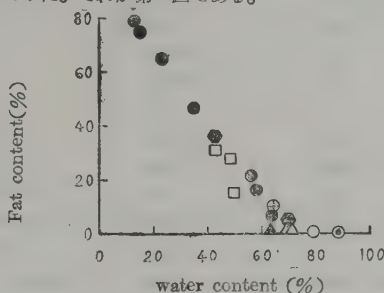


Fig 1 Relation between water content and fat content in animal skin¹

Marks	Kinds of skin	Tested by
○	Shark skin.....	TAKAHASHI and SHIOKAWA
⊙	Goosefish skin.....	" " "
⊕	Salmon skin.....	OCHI ⁵⁾
●	Whole hide.....	YAMADA ⁴⁾
△	Cattle hide.....	TAKAHASHI and SHIOKAWA
▲	" ".....	McAUGHLIN and THEIS ¹⁾
■	Pig skin.....	TAKAHASHI and SHIOKAWA
□	Rabbit skin.....	" " "

水分 60~65% 以下に於ては水分の減少と共に脂肪が顕著に増加し、両者の間には逆比例の関係が成立つようであるが、水分 65~70% 以上のものはすべて脂肪含有量が僅少であり、水分と脂肪との間の相関は殆んどないようである。

従つて脂肪含有量を考慮しても尙著者等の結果から魚皮（サメ皮、アノコウ皮）は獣皮よりも水分が多いといえるように思われる。

2. サメ皮の水分含有量

サメ皮は前実験に見る如く、多くの他の動物皮に比して水分含有量が大きい。前記の如く水分の多いという事は保蔵上このまじくない事であり、又製膠原料としても一考を要するものである。斯くして著者等はサメ皮の保蔵及び製膠の際の基礎資料をうる目的でサメ皮の水分につき次の如き実験を行つた。

(1) 部位による水分の差異

東京の魚市場に入荷したヨシキリザメ *Prionace glaucus* につきその頭部、第一背鰭の後方部及び腹部の皮の水分含有量を測定した。

魚体から皮をはぎ取り、板の上に肉面を上にして拡げ、鈍刀に残存する肉をこき取り軽く水洗した後、所定部分から皮を切り取つた。これを濾紙にて軽く拭つて水気を去り、水分を常法により測定した。試料の醗酵がこのようであるからこれら試料について革及び膠原料としての生皮の水分を云々する事は出来るが、これらの水分は正確な意味での生体組織の水分を表すものとは云えない。^{*}

^{*} 尙サメ皮には比較的多量の鱗が附着し、これの有する水分は皮自身の水分よりも少いものと考えられ、著者等の得た値が鱗つきの皮についてのものであるから皮自身の水分含有量は一層大きいものとなる。この点については後刻報告するが、この点を考慮の上本結果を見て頂きたい。

得た結果は第2表の如くである。

Table 2 Water content in skin of great blue shark.

Sample No.	Head-skin	Dorsal-skin	Ventral-skin
1	80.4 %	83.7 %	81.6 %
2	75.2	83.4	77.5
3	84.1	80.4	82.4
4	—	83.3	—
5	—	84.1	—
6	82.9	86.6	81.4
7	75.6	84.4	79.8
8	75.5	78.6	78.5
9	79.3	88.3	83.5
10	79.2	88.3	—
11	76.8	78.8	80.5
12	75.7	83.2	80.8
Mean	78.47 ± 2.22*	83.59 ± 2.03	80.67 ± 1.35
Total mean.....81.10 ± 1.31			

* Confidence limit (level of significance 5%).

表記の平均値及び全平均値は危険率 5 % にて信頼限界を計算したもので、これらの平均値から第一背鰭の後方部の皮は他の二部分の皮よりも水分含有量が大であるようであるが、更に之等の数値を F 検定すると、第一背鰭の後方部と頭部との間には $F_0=14.98$ [$F_{12}'(0.01)=9.33$], 同じく腹部との間には $F_0=5.67$ [$F_{12}'(0.05)=5.32$] となつて、この検定によつても、第一背鰭の後方の皮の水分量は他の二部分の水分量よりも多いといえる。

(ii) サメの種類による水分の差異

次にサメの種類による水分含有量の差異を知りたいと考えたが、ヨシキリザメ、アオザメ *Isurus glaucus*, メジロザメ *Carcharinus japonica* の三種について測定し得たのみで不満足なものとなつた。

アオザメ皮、及びメジロザメ皮の水分含有量について得た結果を表記すると第3表の如くである。

Table 3 Water content in skins in bonito shark and ground shark.

	Head-skin	Dorsal-skin	Ventral-skin
Bonito shark (1)	69.3 %	79.3 %	75.5 %
(Aczame)			
" (2)	72.3	69.7	70.2
Mean.....72.72 ± 4.17			
Ground shark		70.6	66.8
(Mejirozame)			

第2表及び第3表に見る如くヨシキリザメ皮はアオザメ皮及びメジロザメ皮よりも水分含有量が大である。尚ヨシキリザメ皮及びアオザメの肉の水分を測定してみた処、肉の場合にもヨシキリザメの方がアオザメよりも水分を多量に含量していた。(第4表参照)

Table 4 Water content in shark meat.

	Head-meat	Dorsal-meat	Ventral-meat
Great blue shark (Yoshikirizame)	86.7 %	88.3 %	
	86.4	84.1	
	88.2	85.8	87.5 %
	84.6	90.7	88.1
Bonito shark (Aozame)	78.1	77.1	78.0

3. サメの含有水分の形態

生体組織に存在する水分は一樣な状態にて存在するものではなく、種々の状態にて存在する事が知られている。

皮に於てはコラーゲン繊維束間の広い間隙にある水分、繊維束内の狭い間隙にある水分、コラーゲン分子と結合或いは吸着する水分等が考えられる。

生皮の保蔵或いは製革処理に於てこれらの水分の中の何れの形態のものが最も重要な影響を及ぼすかという問題は未解決の点が多いようである。

著者等はこの問題を解決する一つの手掛りとして、サメ皮の水分中 (a) -20°C にて凍結しない水分、(b) 圧搾した際に圧出の困難な水分、(c) 塩漬した際残存する水分を測定した。

(a) -20°C にて凍結しない水分

生体組織に於て組織と結合する水分を結合水と称し、RUBNER⁽⁶⁾ はその系を -20°C に冷却しても凍らない水を結合水と定義し、水分量、比熱、融解潜熱を測定する事によつてこの結合水を定量することが出来るといつてゐる。ROBINSON⁽⁶⁾ はこの方法を推奨し、一測定方法を提案している。

著者は ROBINSON の方法に準拠し、サメ皮の結合水を測定した。魚体から剥皮し、肉をとり、軽く水洗したもの 10 g を試料とした。

尚 SPONSER⁽⁷⁾ 等がゼラチンの結合水の量を理論的に求めた値は乾燥ゼラチン 1 g 当り 0.53~0.57 g の水に相当し、MORAN 及び ADIR⁽⁷⁾ の実験結果によると乾燥ゼラチン 1 g 当り 0.5 g である。著者等も 10 % ゼラチン・ゲルについて結合水を測定した。

此等の結果を表記すると第 5 表の如くである。

Table 5 Differentiation of water in shark skin.

Kinds of water Sample	Water left unfrozen at -20°C	Unexpressible water	Water left after salting
Great blue shark (Yoshikirizame)	5.2 % 6.1	28.8 % (2.5 kg./cm. ²)	59.9~71.4 %
Bonito shark (Aozame)	12.0	53.9 (2.5 kg./cm. ²) 47.8 (5 ") 38.2 (10 ") 28.7 (25 ")	
Gelatin (10 % gel)	5.4~6.3 (0.49~0.57 g.)*		

Grams of water per g. of dry matter.

(b) 圧搾した際に圧出の困難な水分

皮を乾燥する際に全水分の 3/4 程度は比較的速に除去されるが残りの 1/4 は徐々に除去されるといわれる。この現象は初めの 3/4 の水分がコラーゲン繊維束の間の広い間隙に存在する水であつて乾燥され易く、残りの 1/4 は繊維束内の狭い間隙に存在する水及びコラーゲン繊維に吸着或いは結合する所謂結合水であるために乾燥され難い事に原因するものと考えられる。

皮を圧搾する場合にも乾燥する場合と同様に出やすい水と出にくい水とが存在する事が考えられる。著者等は種々の圧力にてサメ皮を圧搾し、水分の圧出状態を検し、残存する水分の全水分量に対する割合を求めた。その結果は第 5 表の如くである。

この結果からサメ皮には圧出し難い水分がありそうに思われる。この点については次報にやゝ詳細に報告する予定である。

(c) 撒塩漬した際に脱水される水分

HAUSAM⁸⁾ は塩蔵中生皮から脱水される水の量は生皮の 20~28% であることを見ている。そしてこの 80% が 16 時間以内に脱水されると報告している。

著者はサメ皮を撒塩漬する際にサメ皮中の水分がどのように脱水されるかを実験した。

その一部を要約した結果が第 5 表の如くである。これは皮重量の 30~150% の食塩を用いてヨシキリザメ皮を塩漬し、20 時間後にこの塩皮の水分を測定し、残存する水分の当初水分に対する割合を算出したものである。

尚著者等は多量の食塩を用いて撒塩漬を行い、塩漬時間と脱水量との関係を検し、又皮に対し種々の割合の食塩を用いた際の脱水量を検した。これ等の結果は次の如くである。

塩漬時間と脱水率との関係

水分 73.7% のアオザメ皮を 10 倍量の乾燥した食塩に埋没し、一定時間後に皮を取り出し、表面に附着した食塩を充分に払い去り、この食塩に吸収された水分を測定した。更に前記の皮を再び新しい食塩に埋没し、再び一定時間後に食塩により脱水された水分を測定した。このような事を繰返して、皮から食塩によつて脱水された水分を測定した。

20 時間程度撒塩漬すると当初の水分の大約 45% 程度（生皮に対し大約 30%）が脱水され、その後脱水は非常に緩慢となり、200 時間に脱水量は当初の水分の約 50% に達するのみである。

食塩の使用量と脱水率の関係

ヨシキリザメ皮を 30, 60, 100, 150%（皮重量に対し）の食塩にて撒塩漬し、20 時間後に食塩を取り去り、塩皮重量、塩皮の水分量及び食塩にて脱水された水分量を測定し、生皮に対する塩皮の重量割合及び食塩による脱水率を算出した。

尚前記の如く生皮を 200 時間程度撒塩漬すると当初の水分の 50% 程度が脱水され、その後は殆んど脱水が進行しない。20 時間程度にてはその 90% 程度が脱水されるのみであるが、前実験にては再三食塩を取り換えた場合の結果であり、本実験が或一定量の食塩を用いての実験である事及び実用上の意義*をも考へて塩漬時間を 20 時間とした。

得た結果は第 6 表の如くである。

尚他の試料について更に多量（皮の 5 倍及び 10 倍）の食塩を用いて同様の試験を行つた結果を同表に附記する。

* サメ皮にては先ず比較的少量の食塩にて撒塩漬し、1 日後再び塩を新にするが、第 1 回にて大部分の水分が脱水される。この第 1 回の撒塩漬にどの程度の食塩を用いる事が合理的であるかを知りたいと考えた。

Table 6 Dehydration of skin by salting.

NaCl applied (% of green skin)	Salted skin		Dehydration	
	Weight (% of green skin)	Water content	% of total water	% of green skin
30 %	93 %	53.7 %	28.6 %	19.4 %
60	88	54.2	33.8	24.2
100	89	51.4	35.8	22.5
150	85	51.7		
500	88	50.3	35.0	24.2
1000	88	50.7	35.2	24.5

表記のように水分が 70 % 前後のサメ皮は食塩を 60 % 以上用いて撒塩漬すればすべてが大約同程度(生皮水分の 33.8~35.3 %)に脱水される。従つて第 1 回の撒塩漬には生皮重量の 6 割程度の食塩を用いるのがよいと思う。

(d) サメ皮中の形態を異にする水分の割合

前緒結果からサメ皮中に存在する種々の形態の水分の割合を水分含有量 76.5 % のアオサメ皮について考えてみると、所謂結合水は全水分量に対し約 12 % であり、一方皮を圧搾した際に繊維束間の広い間隙に存在すると考えられる水分が殆んどなくなった時の皮の水分量は 47 % * であるから、76.5 % の水分を有する皮が 47 % の水分になるまでに圧出される水分は当初の水分に対し 73 % である。これが繊維束間の広い間隙に存在した水と考えられる。

従つて皮の水分を 100 とすると各種形態の水分は大約第 7 表の如くなる。

Table 7 Distribution of water in shark skin.

Total water.....	100
Water between fiber-bundles.....	73
Water in the space among individual fibers of the bundle.....	15
Bound-water.....	12

考 察

前記の諸実験結果について実用上の意義を考察すると次のような事が云えると考ええる。

通常製革の予備作業に於て行われるように鈍刀にて肉をこすりとり、鱗の附いたまゝの皮にてもサメ皮は前記のように 70~85 % の水分を有していた。このように多量の水分を有するという事は普通製革に用いられる動物皮には見られない事であり、この事はサメ皮の製革作業上注意すべきで、特に生皮を保蔵する際に考慮すべきである。

サメ皮は乾皮とする事の困難なものと云われているが、その原因は次のように考えられる。即ちサメ皮は耐熱性が比較的弱いもので、速かに乾燥しようとして乾燥温度を上げると皮質が変質する憂が大である。従つて乾燥するには日陰にて通風乾燥等を行うのがよいと考えられる。然るにこのような方法にて徐々に水分を乾燥除去するとサメ皮は多量の水分を有しているから充分に水分の除かれる以前に細菌の汚染を蒙る憂がある。このような二つの相対する性質のためにサメ皮は乾皮とする事が困難であると考えられる。

又塩蔵する際にはその水分量が多いため、牛皮に比して多量の食塩が必要であり、その撒塩方法、水切を目的とする塩皮の積上方法等も牛皮等とは別個の方法が行われる必要があると考えられる。

* この点については次報にて説明する。

尚ヨシキリザメ皮は時に多量の水分を有しているから、これを塩蔵するには食塩を多量に用いるべきであり、又その背部は腹部、頭部よりも水分が多いからこの部分には一層多量に撒塩すべきである。

サメ皮を 2.5 kg/cm^2 程度に圧搾すると含有水分の約半量を圧出除去する事が出来るからこのように予め水分を圧出除去した後に塩蔵する方法は考えられる一つのよい方法であろう。

尚サメ皮は製膠原料として考えると、比較的多量の鱗を有する上にその水分が多いものであるから膠原料であるコラーゲン含量が当然少く、サメ皮は製膠原料としてはその収量という点から不利である。

終りに本研究に際し御指導を賜った右田正男先生に深謝の意を表す。

文 献

- 1) MoLAUGHLIN and THEIS : *J. American Leather Chem. Assoc.*, **19**, 423 (1942).
- 2) KOPPENHOEFER : *ibid.*, **32**, 210 (1937).
- 3) 大塚, 小松 : 大陸科学院彙, **6**, 47 (1942).
- 4) 山田 : 日水会誌, **13**, 12 (1947).
- 5) 越智 : 水産学雑誌, **36**, 101 (1933).
- 6) ROBINSON : *J. Biol. Chem.* **92**, 699 (1931).
- 7) 東, 糠沢 : 化学の研究, 第1集, 23 (1948) より。
- 8) HAUSAM : *Coll. gium*, **814**, 55 (1938).

水産皮革の理化学的研究—V*

サメ皮の圧出水分について

高 橋 豊 雄

(東海区水産研究所)

Physico-Chemical Studies on the Skin and Leather of Marine Animals—V. On the Expressible Water in Shark Skin TOYOO TAKAHASHI

It is found that when the green skin of shark is pressed, there exists the following relation between pressure and expressible water;

$$\frac{dW}{dP} = K \frac{W_0 - W}{P} \dots\dots\dots (A)$$

where W_0 =initial water content in the skin, W =expressible water, P =pressure and K =constant.

P-W curve has a transition point at pressure 5~7 kg./cm.²

Shark skin seems to become transparent under a certain pressure and the values of P and W at this point almost coincide with those of transition point on the P-W curve.

Methylene blue dissolves when placed on the green skin, but not on the pressed skin which has become transparent.

The equation A holds good also in the case of a watery cotton cloth under pressure but in this case a transition point does not seem present on the P-W curve.

According to the results obtained, water expressible seems to exist between the fiber bundles of the skin before the transition point, and after the point, in the space among the individual fibers of the bundle.

序 論

前報¹⁾に記載したようにサメ皮は他の動物皮よりも多量の水分を有し、このことはサメ皮を保蔵し難いものとなっている一つの原因と考えられる。即ち塩蔵に際してサメ皮が獣皮よりも多量の食塩を必要とし、又日乾が困難であると言われるのはこれが一つの原因をなすものと思われる。

著者はこの水分の多いサメ皮の保蔵性を増加させる一手段として圧搾して水分を除くと言う事を考えた。

前報に二、三ではあるがサメ皮を圧搾した際に除去される水分の量を報告し、その際圧出し難い水分があることを一応ながら認めたが、本実験に於いて著者はサメ皮の水分を圧出除去して、その保蔵性を増大させようと考え、その基礎資料を得るために皮を圧搾する際の圧出水分量と圧力との関係について実験し、更には圧力の小さい場合に圧出される水分と圧力の大きい場合に圧出される水分とが皮の中のどのような所にあるのかを考えてみた。

* 1953 年 1 月 5 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 97 号 (印刷費負担)

上記の目的のためにサメ皮について実験すると共にその結果を考察するための一資料として木綿等の布を用いて実験した。

実験の部

(1) サメ皮を圧搾する場合

肉をのぞき水洗したサメ皮を大約2種平方に切り、濾紙にて軽く拭い秤量し、濾紙にはさんで、スプリング式圧力計のついた圧搾機にて徐々に圧搾し、一定圧力にて暫らく放置した後に圧搾機から取り出し、その重量を秤量する。このようにして次第に圧力を増加させながら皮重量の減少を検して、圧出される水分量と加えた圧力との関係のみた。

アオサメ *Isurus glaucus* の腹皮及びヨシキリザメ *Prionace glaucus* の脊皮についての代表的結果を図示すると第1図の如くである。

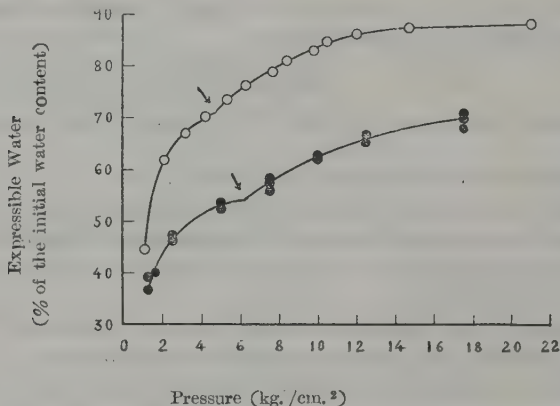


Fig. 1 Relation between pressure and expressible water of shark skins.

-Dorsal skin of great blue shark.
-Ventral skin of bonito shark.
- ↓.....Transition point.

図に見るように圧出水分は圧力の増加と共に次第に増加し、ヨシキリザメの脊皮にては 12 kg/cm^2 程度にて圧出水分量は大約平衡に達するようである。然しアオサメの腹皮にては 12 kg/cm^2 では尙平衡には達していないようである。

而してこれらの曲線を注意してみると 6 kg/cm^2 前後に折れ曲がりがあるようである。尙サメ皮は圧搾前には白色不透明であるが、これを圧搾して水分を除去すると次第に透明となり、表皮が黒色の場合にはこれを肉面から見ると次第に白色から黒色に変化する。多くの場合 $5 \sim 7 \text{ kg/cm}^2$ にて透明となる。前記のように圧力と圧出水分量との関係をしめす曲線に認められる折れ曲がりが大約 6 kg/cm^2 前後であつて、皮が透明になる圧力と大約一致している。

(2) 布を圧搾する場合

サメ皮を圧搾する場合に圧力と圧出水分量との関係曲線(今後 PW 曲線と略称する)に折れまがりが生じるのはその組織が複雑で、含有される水分が組織の異つた場所に別れて存在し、これらの水が圧出される

際に異つた様子を現わすためであるとも考えられる。

もしもこの考え方が正しいならばサメ皮に比して組織が単純な布類にては $P-W$ 曲線に折れまがりが表われないと考えられる。この点を確かめるため晒、カナキン、フェルトの三種の布を用いて実験した。即ちこれらの布を2厘平方大となし、適当の厚さに積み重ね、水を60%程度含ませて、サメ皮の場合と同様に圧搾して $P-W$ 曲線を求めた。

得た結果は第2図の如くである。

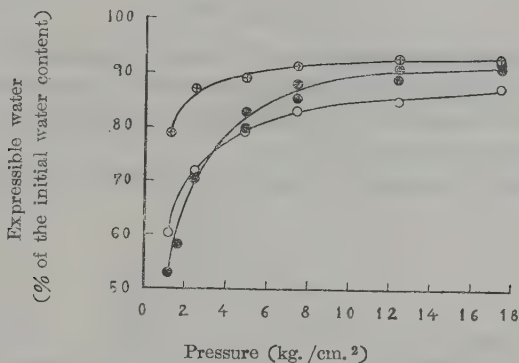


Fig. 2 Relation between pressure and expressible water of the cotton cloth.

-A, cotton cloth (Sarashi).
-B, closely woven cotton (Kanakin).
- ⊕.....C, Felt.

測定値の数が少いためか折れ曲がりの存否が不明瞭であるが、兎に角サメ皮の場合のような明瞭な折れ曲がりは存在しない。

(3) 圧力と圧出水分量との関係式

前記の如くサメ皮を圧搾する際に圧力と圧出水分量との関係曲線 ($P-W$ 曲線) に折れまがりが認められたが、著者はこの折れまがりの表われる原因を前記の如く次のように考えた。即ちサメ皮中の水はそのすべてが同様な場所に存在するのではなく、組織の異つた場所に分れて存在し、圧搾に際してはその出易いものから逐次圧出され、そのために $P-W$ 曲線に折れまがりが表われるものと考えられる。

而して $P-W$ 曲線に認められる折れまがりは圧力と圧出水分量との間に存在する関係式を求め、この関係式により両者の関係を図示すれば一層その折れまがりが明瞭に表われるものと考えられる。このように考えて圧力と圧出水分量との関係式を求めてみた。

此等両者の関係式については星野及び東⁽²⁾が圧搾圧力と圧出液量とを自記装置にて記録し、その自記図から圧力と圧出液量の関係について実験式を与え、圧搾時間の比較的長い場合には次のような式になると報告している。

$$W = \frac{P}{r + qP}$$

W ...圧出液量, P ...圧力, r, q ...常数

著者は先ず圧力と圧出水分量との間に一次反応に於ける反応時間と反応量との間の関係と同様な関係があるものと予想して次のような式を考えた。

$$\frac{dW}{dP} = K(W_0 - W) \dots\dots\dots (1)$$

P …圧力, W …圧出水分量, $(W_0 - W)$ …残存水分量 *

(1) 式を積分してとくと

$$-\log(W_0 - W) = KP + C$$

$$\log \frac{W_0}{W_0 - W} = KP$$

$$\frac{W_0}{W_0 - W} = e^{KP}$$

となり、従つてもしこの関係が著者の実験結果にあてはまるならば圧力を横軸にとり、その際の残存水分量の対数を縦軸にとるならば両者の間に負の比例関係を示す直線が得られるはずである。

尙サメ皮については $P-W$ 曲線と同様に折れまがりが表われ、その表われる圧力(従つてその際の圧出水分量も)が $P-W$ 曲線の場合と同一であるはずである。

前記のサメ皮及び布類についての結果を P と $\log(W_0 - W)$ にて図示すると第3図及び第4図の如くである。

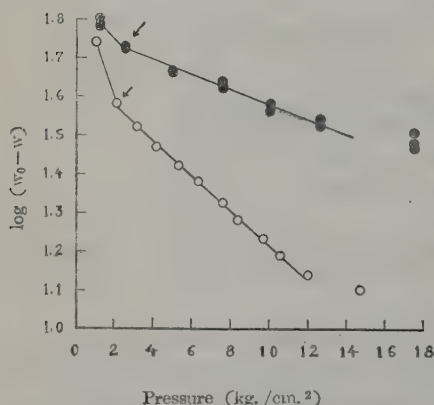


Fig. 3 Relation between pressure and $\log(W_0 - W)$ of shark skins

* $(W_0 - W)$ …Unexpressible water (% of the initial water content)
○…Dorsal skin of great blue shark
●…Ventral skin of bonito shark
↓…Transition point

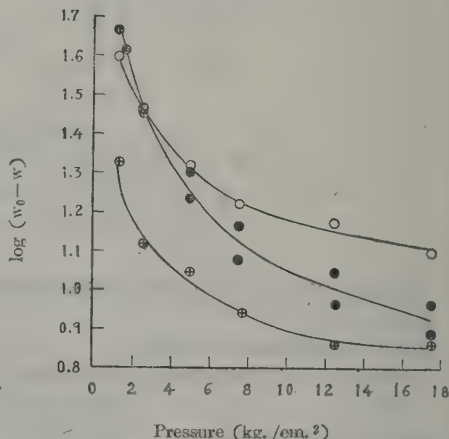


Fig. 4 Relation between pressure and $\log(W_0 - W)$ of cotton clothes

* $(W_0 - W)$ …Unexpressible water (% of the initial water)
○…A, cotton cloth (Sarashi)
●…B, closely woven cotton (Kanakin)
⊕…Felt

ヨシヤリサメの脊皮にては $2 \sim 12 \text{ kg/cm}^2$ の間、又アオサメの腹皮にては $2 \sim 17 \text{ kg/cm}^2$ の間にて各々直線関係を表わした。

而してこれらは各々一つの折れまがりを表わしたが、この折れまがりは $P-W$ 曲線の折れまがりと一致しない。(第1表参照)

尙布類にては第4図の如く直線関係が得られなかつた。

斯くして著者の実験結果に対しては、圧力と圧出水分量との関係を表わす式として(1)式は不適當である。次に著者は膨潤水が圧力の増加と共に圧出し難くなるという事が知られているので、これを参考として(1)式を次のように改めた。

Table 1 The Values of P and W at the transition point on the P - W curve and the P - W curve and the P - $\log(W_0-W)$ curve.

Sample	Values on P - W curve		Values on P - $\log(W_0-W)$ curve	
	P	W	P	W
Skin of great blue shark	5.9 kg./cm. ²	72 %	2.0 kg./cm. ²	62 %
Skin of bonito shark	7.0 "	55 "	2.8 "	49 "

P ...Pressure, W ...Expressible water, (W_0-W) ...Unexpressible water

$$\frac{dW}{dP} = K \frac{W_0 - W}{P} \dots \dots \dots (2)$$

これを積分してとくと

$$-\log(W_0 - W) = K \log P + C$$

$$\log \frac{W_0 - W_1}{W_0 - W} = K \log P$$

$$\frac{W_0 - W_1}{W_0 - W} = P^K$$

$$W_1 \dots P = 1 \text{ kg./cm.}^2 \text{ に於ける } W$$

前記と同様の考えで実験結果を $\log P$ と $\log(W_0 - W)$ とにて図示すると第5図及び第6図の如くなる。

図に見る如く (2) 式によるとヨシキリザメの脊皮にては 1~15 kg/cm², アオサメの腹皮にては 5~17.5

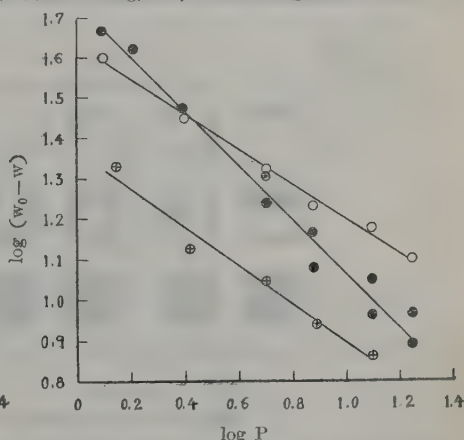
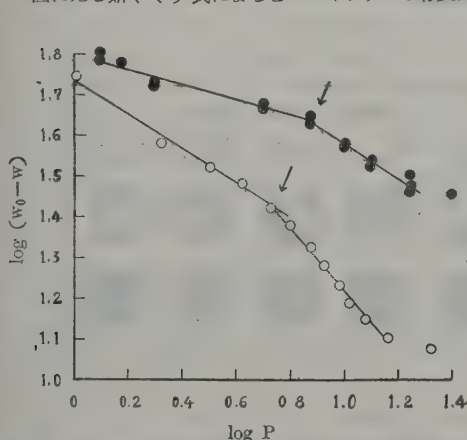


Fig. 5 Relation between $\log P^*$ and $\log(W_0 - W)^{**}$ of shark skins.

* P ...Pressure (kg./cm.²)

** $(W_0 - W)$...Unexpressible water (% of the initial water content)

●...Dorsal skin of great blue shark

○...Ventral skin of bonito shark

↓...Transition point

Fig. 6 Relation between $\log P^*$ and $\log(W_0 - W)^{**}$ of cotton cloths.

* P ...Pressure (kg./cm.²)

** $(W_0 - W)$...Unexpressible water (% of the initial water content)

●...A, cotton cloth (Sarashi)

○...B, closely woven cotton (Kanakin)

⊕...Felt

Table 2 The values of P and W at the transition point on the P - W curve and the $\log P$ - $\log (W_0 - W)$ curve.

Sample	Values on P - W curve		Values on $\log P$ - $\log (W_0 - W)$ curve	
	P	W	P	W
Skin of great blue shark	5.0 kg./cm. ²	72 %	5.3 kg./cm. ²	73 %
Skin of bonito shark	7.0 "	55 "	7.3 "	57 "

P ...Pressure, W ...Expressible water, $(W_0 - W)$...Unexpressible water

kg/cm² の範囲にて各々直線（一つの折れまがりのある）関係をしめしている。

又第 2 表の如く $\log P$ - $\log (W_0 - W)$ 直線の折れまがりは P - W 曲線の折れまがりと一致している。

尙布類は第 6 図に見る如く $\log P$ と $\log (W_0 - W)$ との間には直線関係が認められ、 P - W 曲線にて折れまがりが見られなかつたと同様に、この場合にも折れまがりが見られない。

かくして著者の実験結果に対しては (2) 式を用いる事が出来る。

考 察

前記のようにサメ皮は圧搾前に於いては白色不透明であり、これを圧搾すると 2 kg/cm² 前後までは外観上変化が認められないが、その後次第に透明となる。表皮が黒色の場合には肉面からこれを見ると黒色を呈するようになる。

このような透明な感じを現わすのは 5~6 kg/cm² 前後で、約 10 kg/cm² には殆んど完全に透明となる。数例についてその状態を図示すると第 7 図の如くである。

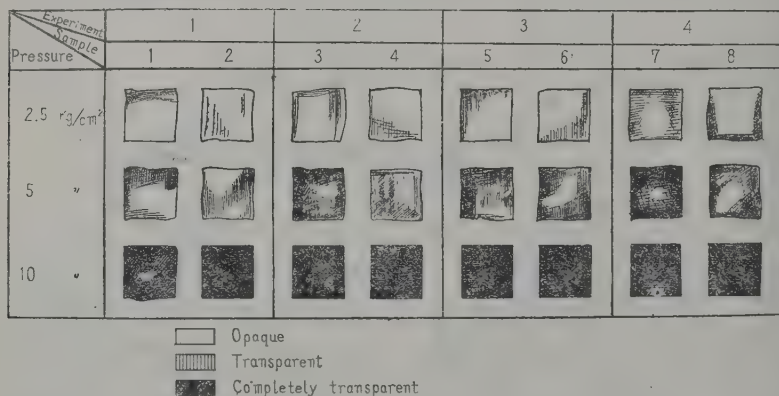


Fig. 7 Gradual change of light scattering of shark skin during pressing.

布類にてはこのような現象は全く認められない。

生皮を圧搾する際にこのように透明になる原因は次のような事も考えられる。即ち不透明に見えるものでもこれを薄くすぎ割ると透明になるものがある。皮もこれを圧搾するとその厚さが薄くはなるが、コシキリサメ皮を 5 kg/cm² 程度に圧搾すると当初の厚さの約 0.4, 20 kg/cm² 前後にて約 0.3 になる程度であつて、不透明なものが透明になる程の厚さの減少とは思われない。更に又この圧搾によつて 0.4 或いは 0.3

に薄くなるのは実質分の減少によるのではなく、水が圧出除去されて薄くなるものである。本実験に用いた皮は充分水洗したもので、圧出される水分は 30 mg% 程度の窒素分を僅かに含んだ殆んど無色透明のものであつて、このような透明な水分がのぞかれる事に原因する厚さの減少が透明度を増加させるとは考えられない。

斯くして著者は透明になる原因として次のような事を考えた。生皮中に存在する水は勿論のことコラーゲン繊維束も元々は透明なものであるが、光がこの皮の中を通過する際に繊維束の表面にて乱反射を生じ、このために皮が不透明に見えるのであつて、これを圧搾して繊維束間の水分をのぞくと繊維束同志が密着し、上記のような乱反射が生じなくなり、従つて皮が透明になるのであろう。

前記のように皮を圧搾する際にその $P-W$ 曲線或るいは $\log P - \log (W_0 - W)$ 直線に折れまがり認められるのは存在場所の異つた水分が出易いものから逐次圧出されてくる事に原因するものと考えられ、即ち折れまがりの現われる圧力以下にては繊維束間の広い空隙に存在する比較の出易い水分が圧出され、それ以後には繊維束内の狭い間隙に存在する比較の出難い水分が圧出されると考えられる。

このような考え方は圧搾皮が透明になる事についての説明と類似するものであるが、 $P-W$ 曲線に折れまがりの現われる際の皮の水分含有量が 47% 程度であり、圧搾して皮が透明になる際の水分含有量が 45~48% (第 3 表参照) にて両者が一致する。

Table 3 The water content of the shark skin turned transparent under pressure.

No. of sample	Water content	Appearance
1	46.2%	Transparent in the most parts
2	47.2 //	//
3	46.0 //	More transparent than 1, 2 and 8
4	46.2 //	//
5	48.3 //	//
6	42.3 //	Completely transparent
7	42.4 //	//
8	45.5 //	Transparent in the most parts
9	42.8 //	More transparent than 1, 2 and 8

Sample 1~7...Bonito shark (Aozame)

// 8, 9...Great blue shark (Yoshikirizame)

これらの事から考えると圧搾によつて $P-W$ 曲線に折れまがりの表われるようになった皮及び透明になつた皮は繊維束間の水分が除去されたものと考えられる。

又圧搾により繊維束間の水分が除去されるという事は皮の中の所謂自由水の大部分が除去されるという事で、圧搾皮が例え尙相当多量の水分を有していても色素、塩類等が溶解しがたくなるものと考えられる。この事をメチレン・ブリーユを用いて確かめてみた。生皮は水分 70~80% で、これにメチレン・ブリーユの小粒を乗せると容易に溶解し、拡散して円型に色づくが、5 kg/cm² 程度に圧搾され透明になつた皮(水分 45% 程度を含有)はこの上にメチレン・ブリーユを乗せても殆んど溶解しない。

の実験からも圧搾されて透明になつた皮は繊維束間の水分が除去されたものと考えられる。

斯くして上記の考察からサメ皮を圧搾する場合 $P-W$ 曲線及び $\log P - \log (W_0 - W)$ 直線に折れまがりの表われる圧力以下にては繊維束間の水分が圧出され、それ以上の圧力にては繊維束内の水分が圧出されると云えると思う。

終りに本研究に際し御指導を賜つた右田正男先生に深謝の意を呈す。

文 献

- 1) 高橋, 塩川: 日水会誌, 18, 333 (1953).
- 2) 星野, 東: 水産試験場調査資料, 8, 33 (1941).

NOTES ON THE FLYING-FISHES OF HACHIJO ISLAND, WITH NOMENCLATORIAL REMARKS ON THE FLYING-FISHES OF THE MAINLAND OF JAPAN AND HOKKAIDO. I. "TOBI-UE", *PROGNICHTHYS AGOO**

T. ABE

Tokai Regional Fisheries Research Laboratory and Zool. Inst., Fac. Sci., Tokyo Univ.

Among the fishes of Hachijo Island, some species of the flying-fishes (*Exocoetidae*) are economically most important for the people of the island. The amount of the yearly catch of these fishes**, and more especially of the "Haru-tobi" (meaning spring flying-fish), is said to affect the welfare of the people during the year. Investigations into the biology of the flying-fishes have naturally been conducted by the Fisheries Experiment Station of Tokyo Prefecture and its Hachijo Branch†, but lack of taxonomic knowledge of the flying-fishes of the western Pacific has precluded progress in their studies.

The flying-fishes dealt with in the elaborate works by Drs. BREDER, BRUUN,

* Contributions from the Tokai Regional Fisheries Research Laboratory, B No. 98.

** A considerable quantity of flying-fishes is consumed by fishermen and their friends without being passed through the markets of Hachijo Island. The following catch records gathered by the Division of Fisheries, Hachijo Branch Office, Tokyo Prefectural Government, and Hachijo Branch Station of the Fisheries Experiment Station of Tokyo Prefecture do not include the amount of flying-fishes for such usage:

Catch records of the flying-fishes at Hachijo Island (in metric tons)

Year	Spring flying-fish				Summer flying-fish				Total
	Feb.	Mar.	Apr.	May	June	July	Aug.	Sept.	
1947									193.6
1948									379.9
1949									199.9
1950		184.9	554.5	74.9		0.7	4.9	4.7	824.6
1951	0.4	109.4	250.5	36.9			2.2	3.7	401.1
1952		20.8	194.9	120.2	1.5	10.3	6.5	1.2	355.4

The number of the fishing boats for flying-fishes was 65 in 1950, 1951 and 1952, respectively.

† Hachijo Island is a part of Tokyo Prefecture.

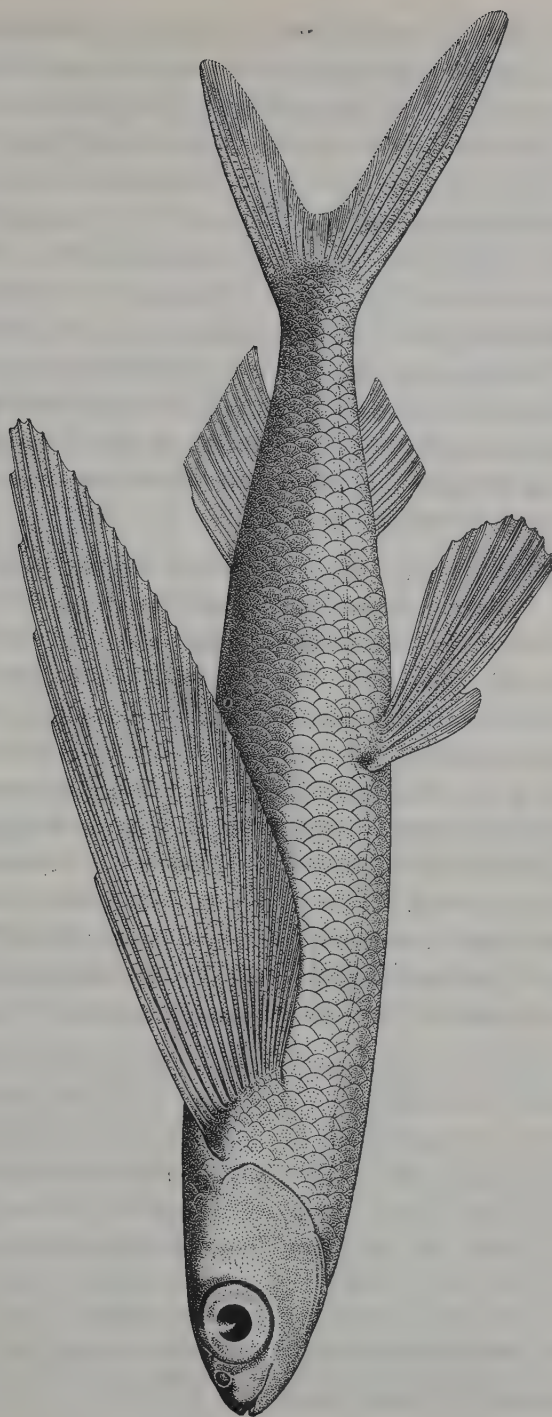
HUBBS, KAMPA and NICHOLS were primarily those of the Atlantic and eastern Pacific, and many of the Japanese ichthyologists, with the exception of Prof. Sadahiko IMAI of Kagoshima University, seem to have paid little attention to these works, which, however, have really established a solid base for the study of the flying-fishes of the western Pacific as well. Furthermore, Dr. BOESEMANN published in 1947 a photograph of the original figure of *Exocoetus agoo* TEMMINCK et SCHLEGEL, and thus the present writer, assisted by the works mentioned above, has been enabled to perceive several common species of flying-fishes of Hachijo Island. The majority of them are also common along the Pacific coasts of the southern parts of the mainland of Japan, and some are met with even near Hokkaido. In a series of papers beginning with the present one, he wishes to give some notes on the flying-fishes of Hachijo Island, with special reference to the scientific names of the common ones in the hope that they might supplement the long-term researches by Dr. BRUNN and Prof. S. IMAI into the life-history, ecology and classification of the flying-fishes of the western Pacific and the studies which are being continued by fishery scientists on these fishes of Hachijo Island and several prefectures of southern Japan where they are of considerable economic importance.

Prognichthys agoo (TEMMINCK et SCHLEGEL)

Figure Plate I

"Tobi-uo" or "Tobi," meaning flying-fish (Tokyo);
"Ao-tobi," meaning blue flying-fish (Hachijo I.)

As the original description of *Exocoetus agoo* was based on a Japanese drawing and a short description by BURGER (written BÜRGER by TEMMINCK and SCHLEGEL), much confusion has arisen as to the usage of this specific name. The majority of later authors have adopted the name for a species of *Cypselurus*, and a few authors regarded *agoo* as a doubtful species. So far as the present writer is aware, the report of JORDAN and SNYDER (1901) was the second to record the occurrence in Japanese waters of a flying-fish having two unbranched fin-rays above in the pectoral. They wrote under the heading of *Cypselurus agoo* as follows: "A second species of *Cypselurus*, probably undescribed, has fewer scales in lateral line (46), the first and second pectoral rays short and simple, the third branched." Their specimens were collected in Tokyo. It is highly probable that the species was *Prognichthys agoo*, because the adult of the other species of flying-fishes having two uppermost unbranched fin-rays in the pectoral seem to be rare or absent in Japanese waters. It was not until July 1952, that a detailed account of *Prognichthys agoo* was given by Prof. IMAI under the name of *Prognichthys* sp., with photographs of the adult and young as well as a drawing of the young. He has been very careful in identifying the Japanese flying-fishes, probably because of the lack of some essential details in their original descriptions.



As STEINDACHNER (in STEINDACHNER and DÜDERLEIN, 1887, p. 39) pointed out, the original drawing of *agoo* in MS. of BURGER is not an exact one; the position of the lateral line, the position of the first anal fin-ray and the total number of the pectoral fin-rays seem not to have been correctly shown in the drawing. But the first and second fin-rays from above of the pectoral are depicted as unbranched rays, although the relative length of the fin-rays of this fin seems not to have been exactly shown. Whether the second fin-ray from above of the pectoral is branched or unbranched can hardly be overlooked by observers who expand the fin of fresh specimens, and the present writer regards this point as the most helpful key to the understanding of the drawing in MS. of BURGER. In the other (probably Japanese) flying-fish with uppermost two unbranched fin-rays in the pectoral, which may be referred to *Danichthys rondeletii* (VALENCIENNES), the color of the pectoral fin and the relative positions of the first anal fin-ray and the first dorsal fin-ray are unmistakably different from those of *Prognichthys agoo*.

There is another unfavorable situation affecting the identification of *Prognichthys agoo*. Pioneers of Japanese ichthyology often mentioned about the fishing seasons or the abundance of the flying-fishes in certain seas or at some markets. But, besides the common flying-fishes with very remarkable markings of the pectoral fin, there are at least five economically important species of flying-fishes, of which one is the giant, *Cypselurus pinnatibarbatus japonicus* (FRANZ). Of the remaining four species, three with a single unbranched fin-ray above in the pectoral were described or figured by JORDAN and STARKS (1903) and their followers as *Cypselurus agoo* without being distinguished from one another*; and the rest is *Prognichthys agoo* (TEMMINCK et SCHLEGEL), which has two unbranched fin rays above in the pectoral. The fish-dealers do not distinguish the four species from one another, whereas *Cypselurus pinnatibarbatus japonicus* (FRANZ) is usually priced by them higher than the former four species and bears the name of "Kaku-tobi," meaning flying-fish with angular head or angular body.

Aided by a grant-in-aid for fundamental scientific research of the Department of Education, the writer had an opportunity to see the catching of the "summer flying-fish" by a drifting gill-net 1/2 to 1 miles off the south-western coast of Hachijo Island on August 25, 1952**. He saw some 1500 living flying-fishes taken by the net on that day. During the subsequent two days he saw thousands of flying-fishes at Yaene Harbor, Hachijo Island, which were taken by the same net off the western

* These three species will be dealt with elsewhere.

** During August 24-30, 1952, the weather at Hachijo Island was very fine and it was very hot. The surface temperature of the sea water at the fishing grounds for the flying-fishes was approximately 29°C in the daytime.

coast of the island. The "summer flying-fish" taken commercially there represented at least five species, of which *Prognichthys agoo* and *Cypselurus poecilopterus* were predominating in number over the others. The former species was shipped in considerable quantity to Tokyo Central Wholesale Market from near the Pacific coast of southern Bōsō Peninsula and from near the southern coast of Kii Peninsula in September, 1952. According to Prof. IMAI, this species is taken commercially by long lines or drifting gill-nets during September—November near the coasts of southern and south-eastern Kyushyu.

Additions to the description given by Prof. IMAI: *Vertebral column, interneural and interhaemal spines.* The total number of the vertebrae is 47 ($=31+16$ in 5 specimens; $32+15$ in 2 specimens; $31+16$ or $32+15$ in 1 specimen, anterior haemal arches being damaged) or 46 ($=31+15$ in 1 specimen). In this respect the present species is far from *Prognichthys gibbifrons* (VALENCIENNES) in which, according to Dr. BRUUN ('35), the total number of the vertebrae is 42 ($=26+16$) or 43 ($=27+16$ or $28+15$).

The number of the interneural spines is 11 in 7 specimens and 12 in 1 specimen. The first interneural has a pair of horns directed forward at its antero-dorsal corner; the last interneural has also a pair of horns at its postero-dorsal corner which are directed backward. The position of the first interneural is between the neural spines of the 27th and 28th vertebrae in 6 specimens and between the neural spines of the 26th and 27th vertebrae in 2 specimens. Correlated with the position of the first interneural spine, the relative length of the neural spine becomes abruptly smaller at the 28th or 27th vertebra. The position of the last interneural is between the neural spines of the 37th and 38th vertebrae in 7 specimens and between the neural spines of the 36th and 37th vertebrae in the one specimen in which the first interneural is between the neural spines of the 26th and 27th vertebrae. In this specimen the 2nd and the 3rd interneurals are inserted between the neural spines of the 28th and 29th vertebrae and there is no interneural spine between the neural spines of the 27th and 28th vertebrae. In all the other specimens the interneural is regularly 1 in number, between the neural spines of two successive vertebrae.

The number of the interhaemal spines is 10 in 7 specimens (of which the number of the anal fin-rays is 10 in 6 specimens and 11 in 1 specimen) and 11 in 2 specimens (of which the number of the anal fin-rays is 11). There are 3 interhaemals lying anteriorly to the first haemal arch in 4 specimens and 4 interhaemals at the same place in 3 specimens. The last interhaemal is between the haemal spines of the 37th and 38th vertebrae in 7 specimens and between the haemal spines of the 36th and 37th vertebrae in 1 specimen. The last interhaemal has a pair of

Table 1. List of the specimens examined of *Prognichthys agoo*

Number of specimens	Total length* (mm)	Fork length (mm)	Standard length (mm)	Weight (g)	Sex	Maturity	Locality**	Date of collecting, and remarks
1	ca. 345	292	273	275	♀	Diameter of eggs 0.8-1.2 mm	Manazuru, Sagami Bay	Oct. 5, '52. Taken by a trap net along with other flying-fishes
11	ca. 320-355	280-295	262-275	240-330	♂ 2 ♀ 5 ? 4 (not dissected)	Diameter of eggs 0.7-1.3 mm	Tokyo Market (from Katsu-ura, Chiba Prefecture)	Sept. 4, '52
10	ca. 315-365	274-310	258-291	240-355	♂ 6 ♀ 4	Diameter of eggs 1.0-1.5 mm	Tokyo Market (from Kushi-moto, Wakayama Prefecture)	Sept. 11, '52
1	53	45	42				Kurose Bank, northwest of Hachijo I.	Late in Sept., '25. Picked up in the night from the deck of a fishing boat
8	ca. 330-340	270-283	260-270	220-230	♂ 8	Just after breeding	Off southwestern coast of Hachijo I.	Aug. 25, '52
1		293	273				Off west coast of Hachijo I.	Aug. 26, '52
5	ca. 310-350	260-297	245-284	200-300	♂ 2 ♀ 3	Diameter of eggs ca. 1.0 mm	Akamizu, Nebeoka City. Taken by a trap net	Early in Nov., '52
1		270	255				Okinawa I.	
2		265, 270	252, 253				Yaeyama Is. of the Ryukyu Is.	
2		265, 280	250, 260				Ryukyu Is.	

* Measured from the most anteriorly projecting part of the head to the farthest tip of the caudal fin.

** Arranged from the north to the south.

horns directed backward at its postero-ventral corner, and is much shorter than the similar horns of the last interneural. The number of the interhaemals between the haemal spines of two successive vertebrae is either 1 or 2 (oftener 1).

Visible portion of dorsal and anal fins. In the adult, the anal fin is whitish and transparent, and the dorsal is light brownish grey, usually blackish at the distal part of its hind portion (which is not shown in the accompanying ^{fig. 11} plate). The 1st anal fin-ray is below the interspace between the 2nd and 3rd dorsal fin-rays in 1 specimen, below the 3rd dorsal fin-ray in 4 specimens, below the interspace between the 3rd and 4th dorsal fin-rays in 13 specimens, below the 4th dorsal fin-ray in 1 specimen, and below the interspace between the 4th and 5th dorsal fin-rays in 5 specimens. The base of the last anal fin-ray is a little further forward in position than the base of the last dorsal fin-ray.

The number of the dorsal fin-rays is never smaller than the number of the anal fin-rays. The frequency distribution of these numbers is shown in Table 2.

Table 2. Frequency distribution of the number of dorsal fin-rays (D) and that of anal fin-rays (A)

A \ D	10 (=i+ 9)	11 (=i+10)	12 (=i+11)
9 (=i+ 8)	1 (Yaeyama Is.)		
10 (=i+ 9)		15	
11 (=i+10)		9	1

Visible portion of pectoral fin. In the adult there is no marking in the pectoral fin; the color in formalin is bluish grey, a little darker along the upper fin-rays, and the lower part of the fin is lighter. The two uppermost fin-rays are normally unbranched, and much shorter than the 3rd and the next several fin-rays. In only two specimens out of hundreds examined at the market of Yaene, Hachijo I., the pectoral had a single unbranched fin-ray above (on the right in one specimen and on the left in the other), but the relative length of the 2nd fin-ray from above in

Table 3. Frequency distribution of the number of pectoral fin-rays (P)

P {Left Right	16 (=ii+14) 16 (=ii+14)	16 (=ii+14) 17 (=ii+15)	17 (=ii+15) 17 (=ii+15)	17 (=ii+15) 17 (=i +16)	17 (=i +16) 17 (=ii+15)
Number of specimens	3	3	13	1	1
P {Left Right	16 (=ii+14) 18 (=ii+16)	18 (=ii+16) 17 (=ii+15)	18 (=ii+16) 18 (=ii+16)	19 (=ii+17) 18 (=ii+16)	
Number of specimens	1	3	3	1	

both specimens was similar to that of the usual specimens. The 2nd fin-ray in both the abnormal fins was branched for only a short distance, in one proximally, and in the other distally. The frequency distribution of the number of the pectoral fin-rays is shown in Table 3.

Number of caudal fin-rays. The number of the central branched fin-rays of the caudal in 6 specimens is 6 above and 7 below; the number of the unbranched fin-rays is 6 to 8 above, and 7 to 9 below. In 3 specimens the fin-formula of the caudal is vii/6/7/viii.

Number of scales. The number of scales is difficult to count except for the predorsal scales. The scales, especially those along the lateral line, are deciduous, and the arrangement of the scales near the lateral line is irregular. The frequency distribution of the number of predorsal scales counted from the scale just above the pair of posteriorly projecting horns of the supra-occipital to the smaller one covering the basal part of the first dorsal fin-ray is shown in Table 4.

Table 4. Frequency distribution of the number of predorsal scales

Number of predorsal scales	ca. 33	33 or 34	34	34 or 35	ca. 35	35	35 or 36	36	ca. 37	38
Number of specimens	1	1	5	1	1	5	1	2	1	1

Number of branchiostegals. The left branchiostegal membrane covers the right one anteriorly, and the number of the branchiostegals seems to be higher in the former than in the latter as is seen from Table 5.

Table 5. Frequency distribution of the number of branchiostegals (BR)

BR	{Left Right	10 10	11 10	11 11	12 10	12 10 or 11	12 11
Number of specimens		1	1	1	2	1	1

Number of gill-rakers on the first gill-arch. The frequency distribution of the number of the gill-rakers on the first gill-arch is shown in Table 6.

Table 6. Frequency distribution of the number of the gill-rakers on the first gill-arch (GR)

GR	{Left Right	5+15 5+14 or 5+15	6+14 6+15	6+15 5+15	6+15 5+16	6+16 6+16	7+16 6+15	7+18 7+18
Number of specimens		1	1	1	1	2	1	1

Other external features of the adult. The length of the pectoral and ventral fins is not very great; the posterior end of the pectoral reaches a little beyond, or does not reach, the base of the last dorsal fin-ray, and the posterior end of the ventral reaches the base of the penultimate anal fin-ray at the most.

The eye is large, 6.2 to 7.1% of the standard length.

The distance between the anterior end of the head and the insertion of the ventral fin is 53.3 to 60.9% of the standard length.

Remarks on taxonomic position: In the absence of detailed osteological studies of the majority of the flying-fishes of the world, the writer feels hesitant to make a statement, but it may be suggested that the present species is far from *Prognichthys gibbifrons* (VALENCIENNES) and nearer to *Danichthys* or *Hirundichthys* in some of its meristic characters, and to some species of *Cypselurus* in the presence of a pair of flaps of skin on the lower jaw in the young. The adoption here of the generic name *Prognichthys* for *agoo* is only provisional.

References

- Lack of space has precluded the inclusion of the titles of those papers referred to by Dr. TANAKA, 1931 ("On the distribution of fishes in Japanese waters") and those referred to by Dr. BREDER, 1938 ("A contribution to the life histories of Atlantic ocean flyingfishes").
- BOESEMAM, M. 1947. Revision of the fishes collected by BURGER and VON SIEBOLD in Japan, viii + 242 pp., 5 pls. Leiden.
- FOWLER, H. W. 1932. A synopsis of the fishes of China. Part IV. The Hong Kong Naturalist, iii, pp. 247-279.
- 1944. Results of Fifth George VANDERBILT Expedition (1941). (Bahamas, Caribbean Sea, Panama, Galapagos Archipelago and Mexican Pacific Islands.). Acad. Nat. Sci. Philad. Monogr. no. 6, viii + 583 pp., 20 pls.
- 1949. The fishes of Oceania-Supplement 3. Mem. B. P. Bishop Mus., xii, no. 2, pp. 35-186.
- HERRE, A. W. C. T. 1945. Additions to the fish fauna of the Philippine Islands. Copeia, 1945, pp. 146-149.
- HUBBS, C. L. and KAMPA, E. M. 1946. The early stages (egg, prolarva and juvenile) and the classification of the California flyingfish. Copeia, 1946, pp. 188-218, pl. 1.
- IMAI, S. 1952. Tobiuo-ru no kenkyu. II. Nihon-san *Prognichthys* zoku no tobiuo to sono yoki (meaning studies on the flyingfishes. II. Japanese flyingfish of the genus *Prognichthys* and its young stages). Kagoshima-daigaku Suisan-gakubu Kiyō, ii, no. 1, pp. 141-148, 1 pl.
- POLL, M. 1949. Résultats scientifiques des croisières du Navire-École Belge ((Mercator)), iv, poiss., pp. 173-269.
- SCHULTZ, L. P. 1943. Fishes of the Phoenix and Samoan Islands collected in 1939 during the expedition of the U. S. S. "Bushnell". U. S. Nat. Mus. Bull., 180, x + 316 pp., 9 pls.

年令組成から推定された生殘率の比推定による精度 計算法—I. 魚体抽出が單純抽出であつた場合

田 中 昌 一

(東海区水産研究所)

The Method to Calculate Precision of Survival Rate
Estimated from Age-Composition, by Ratio Estimate—I.
A Method Applied to Random Sampling
Syoiti TANAKA

If, in a fish population, each age-group decreases at a uniform survival rate ρ from year to year between a -age to $a+k-1$ -age, the rate ρ can be estimated from sample by the formula

$$\rho' = \frac{n_{a+1} + n_{a+2} + \cdots + n_{a+k-1}}{n_a + n_{a+1} + \cdots + n_{a+k-2}},$$

where the terms $n_a, n_{a+1}, \cdots, n_{a+k-1}$ are the numbers of fish at ages $a, a+1, \cdots, a+k-1$ in the sample respectively.

Now, two variates x, y are given each individual of fish, and their values are defined as below:

Age of fish	Value of x	Value of y
(A) a	0	1
(B) $a+1 \sim a+k-2$	1	1
(C) $a+k-1$	1	0
(D) Others	0	0

Then ρ' is expressed as

$$\frac{\sum_{j=1}^n x_j}{\sum_{j=1}^n y_j}.$$

This shows that ρ' is a ratio of sum of x and sum of y in the sample, and sampling error of ρ' can be estimated by the method of Ratio Estimate. The coefficient of Variation of ρ' ($C\rho'$) is approximately

$$\left[\frac{1}{n(1-p_D)} \frac{(1-\rho)(1-\rho^k)(1+\rho^{k-1})}{\rho(1-\rho^{k-1})^2} \right] \frac{1}{2},$$

where n is size of sample, and p_D is the proportion of D age-group in the population. When $k=2$ (survival rate of a -age fish to $a+1$ -age), this formula is reduced to

$$\left[\frac{1}{n(1-p_D)} \cdot \frac{(1+p)^2}{p} \right]^{\frac{1}{2}}$$

These relations are illustrated in the Figure.

I ま え が き

年令組成から生残率を計算する場合、その抽出誤差を見積る事は、抽出計画を設計し、或は得られた結果によつて議論する上にぜひ必要である。従つて今迄にも栗田¹⁾、土井²⁾等により、この精度が論ぜられているが、いずれも単純任意抽出の場合について解かれている。しかし、実際に魚体抽出を行う場合、単純抽出による事はほとんど考えられず、多段抽出法その他によつてゐる。このため、あらゆる抽出法に適合する精度計算法を求める事が重要である。

ところで、特定の二年令群を比較する場合でも、又 Lea の方法によつて年々の生残率を求める場合でも結局はある二つの階級——一つ或は二つ以上の年令群を合せた階級で、この二つの階級は排他的でなくともよい——に属する魚の尾数又は割合の比をとることに帰着される。

ある階級に属する魚の数又は割合は、例えばこの階級に属する魚体には $x=1$ 、その他には $x=0$ を対応させる時、尾数は x の総和、割合は x の平均として表わされる。従つて二つの階級の場合には x, y を考え、上の如く x, y を定義すると、二つの階級に属する尾数又は割合の比は、 x, y の合計、或は平均の比として表わされる事になる。この和又は平均の比の標本分布については、比推定の問題として解かれているので、この公式を利用して、特定の抽出法によつて得られた生残率の推定値の精度が求められる。

ここで母集団を定義しなければならないが、この母集団は、年令組成から計算された ρ が真の生残率であらわすという生物学的条件を満たさなければならない。したがつて、当然海中の魚群体である。しかるに、我々が入手し得る魚体は商業的であるといふにかゝらず、漁獲という手段によつて海中からとり出された魚群体の一部にすぎないので、漁獲が随機的に行われていなければならない*。以上の条件は極めて厳格で、これを完全に満足する場合は実際にはあまり考えられないが、少くとも近似的に満されていると考えられる場合以外には利用出来ない。ただし、 ρ を生残率という生物学的意味からはなして、ただ二つの階級に属する魚体の割合の比と考えるならば、漁獲物そのものを母集団と定義する事も出来る。

この方法は任意抽出以外の場合にも適用出来るのであるが、以下に於ては先ず、任意抽出の場合について述べる。

II Lea の方法によつて求めた生残率の精度

ある独立した魚群体において、各年令群の生残率が ρ に等しく、しかも年々の変動もなく、又毎年の添加量が同じであるとすると、母年令組成は等比級数の分布となり、 ρ はこの級数の公比としてあらわれてくる。この性質を応用して年令組成から ρ が計算される。たとえば、今 a 才から $a+k-1$ 才の間で年令組成が等比級数的に減少していたとすると、各年令群の尾数を $N_a, N_{a+1}, \dots$ の如くあらわして、

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{N_{a+1}}{N_a} = \frac{N_{a+2}}{N_{a+1}} = \dots = \frac{N_{a+k-1}}{N_{a+k-2}} \\ &= \frac{(N_{a+1} + N_{a+2} + \dots + N_{a+k-2}) + N_{a+k-1}}{N_a + (N_{a+1} + N_{a+2} + \dots + N_{a+k-2})} \end{aligned} \quad (1)$$

* もし漁獲が随機的に行われてゐるならば、漁獲物そのものを母集団と考える事が出来る。なぜならば、漁獲物は極めて大きな標本であるため、この様な条件のもとでは海中の母集団に等しいと考えられるから。

これを、 a 才を A , $a+1$ 才 $\sim a+k-2$ 才を B , $a+k-1$ 才を C , 他を D と四つの階級にわけたとすると上の (1) 式は

$$\rho = \frac{N_B + N_C}{N_A + N_B} = \frac{P_B + P_C}{P_A + P_B} \quad (2)$$

となる。但し N_A 等は各階級の尾数, P_A 等は割合を示す。ここで、この母集団から大きさ n の標本を任意抽出した時、この ρ に対して

$$\rho' = \frac{n_B + n_C}{n_A + n_B} = \frac{P_B' + P_C'}{P_A' + P_B'} \quad (3)$$

なる標本量を考える。 n_A, P_A' 等は標本における各階級の尾数及び割合をあらわす。

ここで x, y を次の様に定義する。

j -魚体の属する階級	j -魚体の x の値: x_j	j -魚体の y の値: y_j
A	0	1
B	1	1
C	1	0
D	0	0

この様にすると、

$$\left. \begin{aligned} N_A + N_B &= \sum_{j=1}^N y_j = Y & P_A + P_B &= Y/N = \bar{y} \\ N_B + N_C &= \sum_{j=1}^N x_j = X & P_B + P_C &= X/N = \bar{x} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

したがって、母生残率 ρ は

$$\rho = \frac{N_B + N_C}{N_A + N_B} = \frac{P_B + P_C}{P_A + P_B} = \frac{X}{Y} = \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \equiv z \quad (6)$$

標本については

$$\left. \begin{aligned} n_A + n_B &= \sum_{j=1}^n y_j' = y' & P_A' + P_B' &= y'/n = \bar{y}' \\ n_B + n_C &= \sum_{j=1}^n x_j' = x' & P_B' + P_C' &= x'/n = \bar{x}' \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

ρ の推定値 ρ' は

$$\rho' = \frac{n_B + n_C}{n_A + n_B} = \frac{P_B' + P_C'}{P_A' + P_B'} = \frac{x'}{y'} = \frac{\bar{x}'}{\bar{y}'} \equiv z' \quad (8)$$

この z' , 即ち ρ' の分散は、比推定の公式³⁾により

$$V(z') \doteq z^2 \frac{N-n}{N-1} \frac{1}{n} \left[\frac{\sigma_x^2}{\bar{x}^2} + \frac{\sigma_y^2}{\bar{y}^2} - 2 \frac{\text{Cov}(x, y)}{\bar{x}\bar{y}} \right] \quad (9)$$

で与えられる。この式中の σ_x^2 等は x, y の定義から

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x^2 &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})^2 / N = (P_B + P_C) - (P_B + P_C)^2 \\ \sigma_y^2 &= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (y_j - \bar{y})^2 / N = (P_A + P_B) - (P_A + P_B)^2 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

共変量についても同様に

$$\text{Cov}(x, y) = \sum_{j=1}^N (x_j - \bar{x})(y_j - \bar{y}) / N = \sum_{j=1}^N x_j y_j / N - \bar{x} \bar{y}$$

となるが、 $x_j y_j$ は階級 B に属する魚体についてのみ 1 となり、他は 0 となるので、結局

$$\text{Cov}(x, y) = P_B - (P_B + P_C)(P_A + P_B) \quad (11)$$

となる。これらを (9) に代入して整理すると

$$V(\rho') = V \left(\frac{P_B' + P_C'}{P_A' + P_B'} \right) \div \left(\frac{P_B + P_C}{P_A + P_B} \right)^2 \frac{N-n}{N-1} \frac{1}{n} \frac{P_A + P_C}{(P_B + P_C)(P_A + P_B)} \quad (12)$$

変異係数であらわせば

$$C_{\rho'^2} = \frac{V(\rho')}{\rho'^2} \div \frac{N-n}{N-1} \frac{1}{n} \frac{P_A + P_C}{(P_B + P_C)(P_A + P_B)} \div \frac{1}{n} \frac{P_A + P_C}{(P_B + P_C)(P_A + P_B)} \quad (13)$$

等比級数の和を使つて、 P_A, P_B, P_C を ρ であらわすと

$$1 - P_D = P_A + P_B + P_C = P_A + P_A(\rho + \rho^2 + \dots + \rho^{k-2}) + P_A \rho^{k-1}$$

であることから

$$\left. \begin{aligned} P_A &= (1 - P_D)(1 - \rho) / (1 - \rho^k) \\ P_B &= P_A \rho (1 - \rho^{k-2}) / (1 - \rho) = (1 - P_D) \rho (1 - \rho^{k-2}) / (1 - \rho^k) \\ P_C &= P_A \rho^{k-1} = (1 - P_D) \rho^{k-1} (1 - \rho) / (1 - \rho^k) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

となるので

$$\left. \begin{aligned} P_A + P_B &= (1 - P_D)(1 - \rho^{k-1}) / (1 - \rho^k) \\ P_B + P_C &= (1 - P_D) \rho (1 - \rho^{k-1}) / (1 - \rho^k) \\ P_A + P_C &= (1 - P_D)(1 - \rho)(1 + \rho^{k-1}) / (1 - \rho^k) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

これを (12)(13) に代入して

$$V(\rho') \div \rho'^2 \frac{N-n}{N-1} \frac{1}{n(1-P_D)} \frac{(1-\rho)(1-\rho^k)(1+\rho^{k-1})}{\rho(1-\rho^{k-1})^2} \quad (16)$$

$$\div \rho'^2 \frac{1}{n(1-P_D)} \frac{(1-\rho)(1-\rho^k)(1+\rho^{k-1})}{\rho(1-\rho^{k-1})^2} \quad (16')$$

$$C_{\rho'^2} \div \frac{N-n}{N-1} \frac{1}{n(1-P_D)} \frac{(1-\rho)(1-\rho^k)(1+\rho^{k-1})}{\rho(1-\rho^{k-1})^2} \quad (17)$$

$$\div \frac{1}{n(1-P_D)} \frac{(1-\rho)(1-\rho^k)(1+\rho^{k-1})}{\rho(1-\rho^{k-1})^2} \quad (17')$$

ここで、 $n(1-P_D)$ は n 尾の標本中での生残率の計算に必要な A, B, C の階級に属する魚体の数、即ち有効標本数の期望値である。このことは、生残率の計算に関係のない D 階級を含めて標本抽出を行つたために、その分だけ精度が下つた事を示している。

以上の結果は母数を含んでいるので、これらが未知の場合には、達成精度は標本より推定しなければならない。たとえば

$$C_{\rho'^2} \sim \frac{1}{n} \frac{P_A' + P_C'}{(P_B' + P_C')(P_A' + P_B')} = \frac{n_A + n_C}{(n_B + n_C)(n_A + n_B)} \quad (18)$$

となる。但しこれは $C_{\rho'^2}$ の不偏推定にはならない。

年令組成が等比級数的分布をしていない時には、一つ一つの年令を比較して、それぞれの生残率を求めるが、この場合には、上の式で $k=2$ とすればよい。即ち (16)(17) は

$$V(\rho'_a) = V \left(\frac{P_{a+1}}{P_a} \right) \div \rho \frac{N-n}{N-1} \frac{1}{n(P_a + P_{a+1})} \frac{(1+\rho)^2}{\rho} \div \rho \frac{1}{n(P_a + P_{a+1})} \frac{(1+\rho)^2}{\rho} \quad (19)$$

$$C\rho'^2 = \frac{N-n}{N-1} \cdot \frac{1}{n(P_a+P_{a+1})} \cdot \frac{(1+\rho)^2}{\rho} = \frac{1}{n(P_a+P_{a+1})} \cdot \frac{(1+\rho)^2}{\rho} \quad (20)$$

となる。

Ⅲ 精度の図的表示

実際の魚体調査においては、母集団* は一般に大きく、有限母集団修正は不用であるから (16')(17') によつて、有効標本数の期望値 $n(1-P_D)$ 母生残率 ρ 、及び対象になつている年令の範囲 k によつて与えられる。今 (17') 式を

$$C\rho' = F(\rho, k) / \sqrt{n_e} \quad n_e = n(1-P_D)$$

$$[F(\rho, k)]^2 = \frac{(1-\rho)(1-\rho^k)(1+\rho^{k-1})}{\rho(1-\rho^{k-1})^2}$$

とあらわすと、 $F(\rho, k)$ は母集団により決定される量で、これが与えられると n_e と $C\rho'$ との関係が決定される。今横軸に ρ をとり、 k をいろいろかえて $F(\rho, k)$ を図示し、又 n_e にしたがつて縦軸の尺度をかえて目盛つておけば、この母数と標本数と精度との関係を図式で求める事が出来る。第1図では、左側が $F(\rho, k)$ を与える図で、右側にこの $F(\rho, k)$ の時の $C\rho'$ と n_e との関係を示した。 n_e は対数尺で目盛つてある。たとえば k が 4 で ρ が 0.3 であるとする、まず左側の図によつて $F(\rho, k)$ が 1.58 であるを知り、これを右にのばして、 $C\rho'$ が 5% とした時、約 1000 尾の有効標本数が必要であることがわかる。

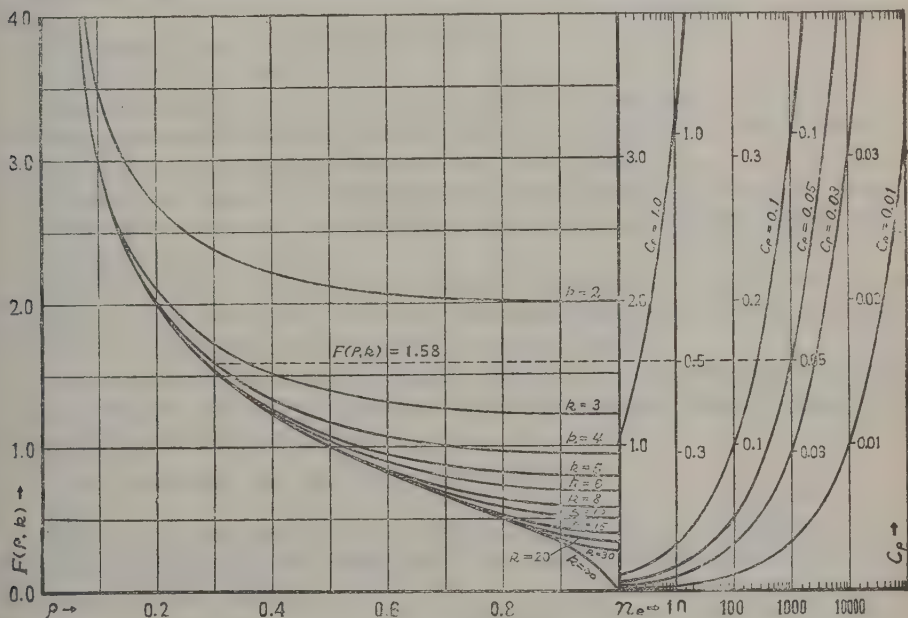


Fig 1. Relation between $F(\rho, k)$, n_e and $C\rho'$. Left part of this figure gives $F(\rho, k)$ according to various ρ and k , and right part shows various scales of ordinate according to n_e . For example, when $\rho=0.3$ and $k=4$, value of $F(\rho, k)$ is 1.58, and therefore if samples more than 1000 are taken out, precision of ρ' ($C\rho'$) should be less than 5%.

* この母集団は 22 頁脚註によつて、漁獲物と考えてよい。

文 献

- 1) S. KURITA: 日水会誌, 14, 1~12 (1948).
- 2) 土井長之: 日水会誌, 14, 97~104 (1948).
- 3) 倉藤金一郎, 浅井晃: “標本調査の設計”, 1版, 培風館, 東京, (1951), pp. 227~228.

水産動物のビタミン B₁₂ について—Ⅰ.魚類のビタミン B₁₂ 含量 (其の二)

築 瀬 正 明

(東海区水産研究所)

Studies on the Vitamin B₁₂ of Aquatic Animals—Ⅱ.The Vitamin B₁₂ Content of Fish (2)

Masaaki YANASE

In succession to the first report^{*}, further investigation into the vitamin B₁₂ content of fish was pursued. The vitamin B₁₂ content of fish, both in the flesh and in the liver, was measured by microbiological assay using *Euglena* as the test microbe, test materials being digested by pancreatin prior to hot water extraction.

Measurement was worked out on about 50 species including marine fish as well as fresh water fish.

The measured values are given in Table 2, 3, 4 and 5.

It may be concluded that:

- 1) Fish contain far more vitamin B₁₂ in their livers than in their flesh.
- 2) Of various species of fish, also, *Siganus fuscescens*, distinguishes itself with the vitamin B₁₂ content in the liver, the value of which is as high as 102 γ /100 gr..
- 3) Livers of cod, common flounder, sharks and skates are poor in their vitamin B₁₂ content.
- 4) With regard to the flesh, herring, sardine and round herring excel other species of fish in their vitamin B₁₂ content.

Effect of freshness of the materials on the vitamin B₁₂ content of the liver and flesh was also examined by measuring the difference of the vitamin B₁₂ potency between several materials each of which had been treated in a different way as shown in Table 1.

It is revealed that the vitamin B₁₂ content of both liver and flesh decreases in accordance with lowering the freshness of the materials, and also the decreasing tendency is conspicuous at the early stage of deterioration.

* M. YANASE: *Bull. Jap. Soc. Fish.*, 17, 389 (1952)

前報¹⁾に於て 10 余種の魚類につき、それらの主として肉、肝臓中のビタミン B₁₂ 含量を報告したが、引き続き其の他の各種魚類につき肉、肝臓中のビタミン B₁₂ 含量を測定し、魚類に於けるビタミン B₁₂ の分布の概要を知り得たので茲に報告する。

I. 実験方法

B₁₂ の定量は前報と同様に *Euglena* を試験菌とする微生物試験法により、試料は熱水抽出に先だつてパノクレアチンにより酵素分解せしめた。

1953 年 1 月 23 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 100 号 (印刷費負担)

II. 原料の鮮度による B_{12} 含量の変化

本報告の実験終了時に際し、東大、森氏等の実験結果として、アチ及びコヒの肉、肝臓を用いた実験では B_{12} 含量は原料の鮮度の底下と共に著しく減少するとの記事を新聞紙上で知つたので、此の点を確める為次の実験を行つた。

試料として活きたコヒ二尾（築地にて購入、コヒ A: 体重 300 匁、コヒ B: 体重 320 匁）を用ひ、解剖後 A 魚、B 魚別にその肉及び肝臓を夫々 4 ケの切片に分ち、これらを次の如き異なる鮮度に保つて其の B_{12} 含量の差を調べた。

(1) 解剖直後

(2) 解剖後 A 魚の試料に於ては 1 日、B 魚の試料に於ては 2 日間次の条件下に貯蔵した。

(a) ドライアイス中に貯蔵、(b) -5°C . に冷凍して貯蔵、

(c) 室温 ($17\sim 20^{\circ}\text{C}$.) に貯蔵

試料の酵素分解は A 魚ではパンクレアチン、B 魚ではトリプシンを使用し 37°C . で 2 日間行わしめた。

以上の如く鮮度を異にする肉及び肝臓各試料の B_{12} 含量は第 1 表の如くである。

Table 1 Decrease of vitamin B_{12} content in carp due to the lowering of freshness.

Carp material		Vitamin B_{12} content (γ in 100g. fresh matter)				
		Immediately after death	When stored or left			
			In dry-ice	At -5°C .	At room temp	period
A	Liver Flesh	2.2	1.0	0.7	0.7	1 day
		0.03	0.01	0.01	0.01	1 day
B	Liver Flesh	0.6	0.3	0.3	0.4	2 days
		0.16	0.10	0.06	0.06	2 days

表を見るに肉、肝臓共に解剖後 1 日或は 2 日経過した試料は、(a)、(b)、(c) 何れに於ても、解剖直後の試料に比し其の B_{12} 含量は約 $1/2\sim 1/3$ に減少して居り、原料の鮮度低下は B_{12} 含量の減少を来す様である。且つ (a)、(b)、(c) 間に於て B_{12} 含量の差異が殆ど認められず、1 日経過した場合と 2 日経過した場合とでも B_{12} 含量の減少の程度に差がないことは、 B_{12} の減少が鮮度低下の初期に於て著しいことを示すものと考ええる。

本実験の結果はコヒに就いて得られたもので、他の魚類の場合の原料の鮮度が B_{12} 含量に及ぼす影響については個々の魚類につき調べなければならない。

著者が第 1 報に於て既に発表した魚類の B_{12} 含量及び次に記載する諸種の魚類の B_{12} 含量は、死後数時間内のものではなく、一般に食用とせられる程度の鮮度を有する魚類の B_{12} 含量を示すものと承知されたい。

III. 諸種の魚類の肉及び肝臓中の B_{12} の定量

供試魚類を便宜上 1. 洄游魚 2. 沿岸魚 3. 底棲魚 4. 淡水魚の 4 種に分類して主にそれらの普通肉、肝臓について B_{12} 含量を測定した。その結果を夫々 Table 2. 3. 4. 5 に示す。尙参考のために同時に測定した牛肉、牛肝の B_{12} 含量を Table 2 の末尾に附した。

Table 2 (洄游魚) に含まれる魚類中ではマグロ、ウルメイワシ、タチウオの肝臓が比較的 B_{12} に富み、マダラ、アブラ鰻、シユモク鰻の肝臓は稀薄である。

肉に於てはニシン、イワシ類が他に抜きんで B_{12} 含量が高い。

* 科学文化新聞：昭 27.9.25

Table 2 Vitamin B₁₂ content of migratory fish.
(vitamin B₁₂ content in γ per 100% fresh matter)

Species	Sample no.	Body length cm.	Body weight g.	B ₁₂ content		Locality and date collected
				Flesh	Liver	
マグロ Bluefin tuna <i>Thunnus orientalis</i>		51	3940	0.27	20	Tsukiji Fish Market, Tōkyō, Feb. 26, 1952
キワダ Yellowfin tuna <i>Neothunnus macropterus</i>				0.37		" Feb. 19, "
ビンナガ Albacore <i>Germo germo</i>				0.17		" Feb. 11, "
サワラ Spanish mackerel <i>Sawara nipponia</i>		80		0.08	11	Manazuru, Kanagawa pref., July 7, "
ニシン Herring	(1)	32	345	1.9	7.8	Tsukiji, Jan. 7, "
<i>Clupea pallasii</i>	(2)	24.5	155	1.0	5.1	" " " "
	(3)	28.5	340	2.4	5.3	" Apr. 14, "
	(4)	25	200	0.47	5.2	" " " "
マイワシ Sardine <i>Sardina melanosticta</i>	(1)	19.5		0.74	4.4	Chōshi, Chiba pref., Jan. 16, "
	(2)	14.3	40.5	1.5	6.3 (viscera)	Manazuru, July 7, "
カタクチイワシ Anchovy <i>Engraulis japonicus</i>		12.5	18	0.33	4.0 (viscera)	" " "
ウルメイワシ Round herring <i>Etrumeus micropus</i>			127	1.6	22	Tsukiji, Jan. 7, "
サケ Dog salmon <i>Oncorhynchus keta</i>		52	2060	0.14	2.3	" May. 16, "
ベニサケ Red salmon <i>Salmo nerka</i>		53	2250	0.12	2.8	" Sept. 4, "
トビウオ Flying fish <i>Crypsilurus agoo</i>		30	345	0.25	2.7	" Mar. 24, "
タチウオ Hair tail <i>Trichiurus japonicus</i>		77	500	0.06	18	" Feb. 21, "
マダラ Cod <i>Gadus macrocephalus</i>		56	4200	0.09	0.9	" Jan. 18, "
アブラザメ Dog fish <i>Squalus sucklii</i>	(1)	90	6000	0.06	0.11	Sakata, Yamagata pref., Apr. 21, "
	(2)	60	1000	0.02	0.52	" " "
シユモクザメ Hammerhead shark <i>Cestracion zygaena</i>		117			0.62	Numazu, Shizuoka pref., Aug. 27, "
牛 Bee				0.34	6.0	Tōkyō, Mar. 27, "

Table 3 (沿岸魚) に於てはアイゴの肝臓に著しく B₁₂ が濃厚である。

Table 3

Vitamin B₁₂ content of coastal fish.
(γ in 100g. fresh matter)

Species	Sample no.	body length cm.	body weight g.	B ₁₂ content		Locality and date collected
				Flesh	Liver	
メジナ <i>Mejina</i> <i>Girella punctata</i>	(1)	37.5	1560	0.08	7.2	Manazuru, July 7, 1952
	(2)	26	555	0.03	7.6	" " "
イサキ Striped pig fish <i>Parapristigoma trilineatum</i>	(1)	20.5	213	0.14	16	Tsukiji, Apr. 23, "
	(2)	16.5	95		19	Manazuru, July 7, "
ムロアジ Mackerelscad <i>Decapterus muroadsi</i>		23.5	240	0.18	17	" " "
ハモ Sharp-toothed eel <i>Muraenesox cinereus</i>	(1)	55	330	0.28	9.3	Onahama, Fukushima pref., Jan. 18, "
	(2)	46	190	0.08	7.7	" " "
ウツボ Moray eel <i>Gymnothorax kidako</i>		59.8	406	0.44	0.46	Hachijō Island, Feb. 25, "
トラウツボ Torautsubo <i>Muraena pardalis</i>		73	698	0.10	1.4	" " "
ヤガラ Corret fish <i>Fistularia</i>		70	260	0.02	0.9	Manazuru, July 7, "
シイラ Dolphin <i>Coryphaena hippurus</i>	(1)	85	6290	0.04	2.2	Numazu, Aug. 11, "
	(2)	22	134	0.08	2.2	Manazuru, July. 7, "
ヤマトカマス Barracuda <i>Sphyraena japonica</i>	(1)	15	26	0.21	6.9	" " "
	(2)			0.08	19	" " "
ウミタナゴ Suri perch <i>Ditrema temminckii</i>	(1)	19.2	160	0.05	7.0	" " "
	(2)	14.5	70	0.09	18	" " "
	(3)	15	80.4	0.07	20	" " "
イシモチ Croaker <i>Nibea schlegelii</i>	(1)	19	141	0.10	5.6	Onahama, Jan. 18, "
	(2)	15	60	0.15	6.4	" " "
サノハベラ <i>Sasanoahabera</i> <i>Pseudolabrus japonicus</i>	(1)	19	213	0.08	8.3	Manazuru, July. 7, "
	(2)	11.9	44.5	0.06	2.2	" " "
オハグロベラ Ohagurobera <i>Duymaeria flagellifera</i>		13.3	100	0.03	0.72	" " "
マトダイ John dory <i>Zeus japonicus</i>		36.7	1300	0.03	6.7	Numazu, Sept. 4, "
ニサダイ Surgeon fish <i>Xesurus scalprum</i>		35.8		0.40	14	Hachijō, Island, Feb. 25, "

アイゴ Aigo <i>Siganus fuscescens</i>		29.5	688	0.06	102	Manazuru, July 7, "
ヒガンフグ Higanfugu <i>Sphaeroides pardalis</i>		15	150	0.08	5.9	" " "
カサゴ Rock cod <i>Sebastes marmoratus</i>		20	235	0.04	21	" " "
ギンボ Blenny <i>Enedrias nebulosus</i>		19.0 17.7	31 17	0.07	12	Chōshi, Mar. 16, "

Table 4 (底棲魚)の中では、スマイヤキ、ホウボウの肝臓は B_{12} が濃厚であるが、ヒラメ、鮫類、エイ類の肝臓には稀薄である。

Table 4

Vitamin B_{12} content of bottom fish.
(γ in 100g. fresh matter)

Species	Sample no.	Body length cm.	Body weight g.	B ₁₂ content		Locality and date collected
				Flesh	Liver	
スマイヤキ Sumiyaki <i>Promethichthys prometheus</i>		31.5	260	0.09	33	Manazuru, July 7, 1952
キンメダイ Kinmedai <i>Beryx splendens</i>		35	1000	0.11	18	Tsukiji Feb. 5, "
コウジンメスグ Kojin-menuge <i>Sebastes iracundus</i>					14*	Hachinohe, Aomori pref., Jan. 18, "
ホウボウ Sea-robin <i>Chelidonichthys kumu</i>		21	180	0.29	32	Manazuru, July 7, "
ヒラメ Common flounder <i>Paralichthys olivaceus</i>	(1)	42	1335	0.03	1.8	Onahama, Jan. 18, "
	(2)	30	577	0.06	3.7	" " "
ムシガレイ Flat fish <i>Eopsetta grigorjewi</i>		25	270	0.11	13	Tsukiji, Feb. 11, "
アブラガレイ Flat fish <i>Atheresthes evermanni</i>					2.7* (viscera)	Hachinohe, Jan 8, "
ミシマオコゼ Star gazer <i>Uranoscopus japonica</i>		20.2	223	0.09	2.0	Manazuru, July 7, "
アソコウ Goose fish <i>Lophius setigerus</i>		25	671	0.02	5.2	Onahama, Jan. 18, "
ツマリツノザメ Shark <i>Squalus brevirostris</i>		80	5800	none	0.5	Tateyama, Chiba pref., July 31, "
ヘラツノザメ Shark <i>Deania eglantina</i>		89	7600		1.0	" " "
イトマキエイ Skate <i>Mabula japonica</i>	(1)	145			1.4	Numazu, Aug. 27, "
	(2)	125			0.16	" " "
アカエイ Skate <i>Dasyatis akajei</i>			1275	0.12	0.6	Manazuru, July 7, "

* Values obtained by hot water extraction without enzymic digestion.

Table 5 (淡水魚)の中、ニジマス、カワマスの試料は養殖魚である。淡水魚の B_{12} 含量を鹹水魚のそれに比較するに両者に著しい差は認められない。ヤツメウナギを便宜上此の類に加えたが、其の肉は他の魚類の肉に比して B_{12} が濃い。

全表を通じて同種魚類に於て二尾以上の試料について B_{12} を測定した場合は、多くの場合採集日を同じくし魚体の大きさの著しく異なるものを選んだが、試料の個体差による B_{12} 含量の変動の大きさは肉、肝臓共3倍以下が大部分であつて、変動の大きなアブラ魛、イトマキエイに於ても10倍以下である。此の事は第1報の魚類の場合にも当てはまつて居る。

タビミン B_{12} 含量の個体差の変動の大きさはビタミン A⁽²⁾ のそれに比し遙かに少い。

Table 5 Vitamin B_{12} content of fresh water fish.
(γ in 100 γ . fresh matter)

Species	Sample no.	Body length cm.	Body weight g.	B_{12} content		Locality and date collected
				Flesh	Liver	
ニジマス Rainbow trout <i>Salmo irideus</i>	(1)	23.5	259	0.11	2.0	Kuroiso Fish Hatchery, Tochigi pref., June 13, 1952
	(2)	23	257	0.05	2.5	" " "
カワマス Brook trout <i>Salvelinus fontinalis</i>	(1)	17	229	0.07	1.4	" " "
	(2)	11	111	0.08	4.6	" " "
アユ Sweet fish <i>Plecoglossus altivelis</i>	(1)	21.9	162	0.09	5.0	Sagami River, Kanagawa pref., June 9, "
	(2)	13.1 11.5	35 23.5	0.32	6.0	" " "
ナマズ Cat fish <i>Parasilurus asotus</i>	(1)	50.0	940	0.04	2.9	Motosu Lake, Yamana-shi pref., Sept. 3, "
	(3)	36.5	370	0.07	2.8	" " "
ライギョ Snake-headed mullet <i>Channa argus</i>		14	37.5	0.04	12	Saitama pref., May 3, "
カジカ Muddler <i>Cottus pollux</i>		7.6 7.0 7.0 6.5	10.5 9.6 9.5 9.1	0.10	5.3	Kuroiso, June 18, "
ヤツメウナギ Lamprey <i>Lampetra japonica</i>		54	225	1.2	10	Iwate pref., Feb. 25, "

摘 要

50 余種の魚類につきそれらの肉、肝臓中のビタミン B_{12} を Euglena 法により定量し次の結果を得た。

I. (i) 供試魚類の中ではアイゴの肝臓が最も B_{12} が濃厚ではあり (100g 中 102 γ)、スミヤキ (33 γ)、ホウボウ (32 γ)、の肝臓が之に次ぐ。

(ii) 魛類、エイ類、マダラ、ヒラメ等の肝臓は B_{12} が少い。

(iii) ニシン、イワシ類、ヤツメウナギの肉は他の魚類の肉に比して B_{12} が豊富である。

II. コヒの内皮で肝臓を用いた実験では、原料の鮮度の低下により B_{12} 含量は減少した。

第1報及び第2報により魚類のビタミン B_{12} 含量について次の知見を得た。

1. 魚類に於てはビタミン B_{12} は肝臓に濃厚であつて普通肉には少い。但し血合肉には多い。
2. 同種の魚類に於ける個体差によるビタミン B_{12} 含量の変動の大きさは、肉、肝臓共に一般に10倍以下

である。

終りに臨み御指導を賜つ東秀雄博士，又鮮魚の採集に当り御協力を賜つた平井政次氏並びに真鶴漁業組合の方々に厚く感謝する。

文 献

- 1) 著者・日水会誌，17，389 (1952)，
- 2) 東，平尾等：日水会誌，18，310，(1953)。

水産動物のビタミンについて—Ⅲ.

貝類のビタミン B₁₂ 含量

築 瀬 正 明

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十八巻 第十一号 別刷

昭和二十八年三月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol.18, No.11, March, 1953

水産動物のビタミン B_{12} について—Ⅲ.貝類のビタミン B_{12} 含量

築 瀬 正 明

(東海区水産研究所)

Studies on the Vitamin B_{12} of Aquatic Animals—III.The Vitamin B_{12} Content of Shell Fish

Masaaki YANASE

The vitamin B_{12} content of bivalves and univalves was measured by the *Euglena* method. The results obtained are given in Table 1 and 2. It is revealed that:

- 1) Shell fish, alike the fish, contain vitamin B_{12} in far more quantity in their livers and visceral parts than in their muscle.
- 2) When compared the meat of shell fish as a whole with the liver of fish, the former is found to contain vitamin B_{12} as much as the latter per unit weight of the materials.

魚類の肉、肝臓中のビタミン B_{12} 含量については第 1 報¹⁾、第 2 報²⁾に報告したが、本報に於ては貝類の B_{12} 含量*に就いて報告する。

貝類は一般に B_{12} が濃厚であつて、剣身自体が魚類の肝臓と同程度の B_{12} を含んで居り、肝臓と筋肉とを比較すれば肝臓の方が B_{12} 含量が遙かに多いことは魚類の場合と同様である。

I 実験方法

B_{12} 測定に供した二枚貝、巻貝は何れも生きたものを求め、これより直ちに剣身を分離し、前報と同様の操作により B_{12} を定量した。

II 貝類剣身中の B_{12} の定量

貝類の剣身全体、或いは筋肉部、内臓(剣身全体より筋肉部を除いたあとのすべてを内臓とした)、肝臓について B_{12} を定量した。ハマグリ、アサリ等の二枚貝についての結果を第 1 表に、サバエ、パイ等の巻貝についての結果を第 2 表に示す。

第 1 表、第 2 表を通覧するに、タニシを除けば二枚貝に於ても、巻貝に於ても肝臓或いは内臓の B_{12} 含量は筋肉の B_{12} 含量に比して著しく高い。

供試貝類の剣身の B_{12} 含量は一般魚類肝臓の B_{12} 含量に相当する数値を有しており、その筋肉も魚類の肉より概して B_{12} が濃厚である。

1953 年 1 月 23 日受理 東海区水産研究所業績 B 第 101 号(印刷費負担)

* 貝類の B_{12} 含量については次の文献がある。BERUARD E. FRICCTOR: *Nature*, 168, 36 (1951).

Table 1 Vitamin B₁₂ content of bivalves (vitamin B₁₂ content in γ per 100 g. fresh matter).

Species	Sample no.	No. of shells	Size of shells cm.	Wt. of shell-meat g.	B ₁₂ content			Locality and date collected
					shell-meat	Muscle	Liver	
ハマグリ Clam <i>Meretrix meretrix-lusoria</i>	(1)	1			3.0			Tsukiji Fish Market, Tokyo, Jan. 16, 1952
	(2)	1		5.2	6.0			" Feb. 21, "
	(3)	1					13	" "
	(4)	2	5.2×4.3×2.8 5.1×4.1×2.4		1.5			Urayasu, Chiba pref., Mar. 18, "
	(5)	10				2.4	9.2	" Apr. 24, "
アサリ Baby clam <i>Venerupis semidecussata</i>	(1)	1			15			Tsukiji, Jan. 7, "
	(2)	10				0.32	3.9	Urayasu, Apr. 24, "
シオフキ Clam <i>Macra veneriformis</i>		1				0.20	4.8	" "
バカガイ Hen clam <i>Macra sulcatoria</i>	(1)	1		11.5		0.19	6.2	Tsukiji, Feb. 26, "
	(2)	1				0.11	1.5	" Mar. 14, "
	(3)	2	5.6×4.3×2.5 5.5×4.5×2.7	6.2 7.2		0.40	2.2	Urayasu, Mar. 18, "
シズミ Fresh-water clam <i>Corbicula japonica</i>	(1)	2	2.7×2.3×1.3 2.3×2.1×1.2		23			" "
	(2)	1	2.4×2.1×1.3		7.1			Arakawa River, Tokyo, July 24, "
	(3)	1	2.4×2.0×1.3		6.1			" "
アカガイ Ark shell <i>Anadara broughtonia</i>		1	11.5×8.0×7.0	95		7.2	19	Koyasu, Kanagawa, pref., Feb. 26, "
モガイ Ark shell <i>Anadara subcrenata</i>		2	3.5×2.9×2.2 3.4×2.6×2.1		20			Urayasu, Mar. 18, "
マガキ Oyster <i>Ostrea gigas</i>		1			16			Tsukiji, Jan. 7, "
カサミガイ Venus clam <i>Dosinia japonica</i>		2	5.5×5.0×2.3 5.2×5.0×2.2		4.5 (calcd.)		5.1	Urayasu, Mar. 31, "
マテガイ Jackknife clam <i>Solen gouldi</i>		2	10.5×1.6×1.3 10.3×1.6×1.4		8.6 (calcd.)		23	" "
ホトトギス Hototogisu <i>Brachidontes senhanssi</i>		2	2.5×1.3×1.1 2.5×1.3×1.1		11.2			Tsukishima, Tokyo, July 26, "

Table 2 Vitamin B₁₂ content of univalves (γ in 100 g. fresh matter).

Species	Sample no.	No. of shells	Size of shell cm.	Wt. of shell-meat g.	B ₁₂ content				Locality and date collected
					shell-meat	Muscle	Viscera	Liver	
サマエ Top shell <i>Turbo cornutus</i>		1		18.5	1.8 (calcd.)			5.7	Kominato, Chiba pref., Feb. 4, 1952

バイ Ivory. shell <i>Babylonia japonica</i>	(1)	1		27.9	5.7 (calcd.)	0.24	19		"
	(2)	1		24.6	4.7 (calcd.)	0.21	14		"
ツメタガイ Tsumetaga <i>Polynices didyma</i>		2	5.2×4.2 5.5×4.7	20.6 23	2.1				Urayasu, Mar. 18, "
アワビ Abalone <i>Haliotis gigantea</i>		1	9.5×7	194		0.73	7.1		Mie pref., Feb. 26, "
タニシ Fresh-water snail <i>Viviparus chinensis</i>	(1)	1	3.8×3.4		1.8 (calcd.)	1.7	1.9		Ibaragi pref., Apr. 14, "
	(2)	1	3.2×2.4		1.2 (calcd.)	1.5	0.9		" "

摘 要

二枚貝，巻貝 16 種につき剥身全体或いは筋肉，内臓，肝臓中のビタミン B₁₂ を *Euglena* 法によつて定量し，次の結果を得た。

1. 貝類にあつても魚類に於けると同様に，肝臓或いは内臓は筋肉に比し遙かに B₁₂ が濃厚である。
2. 貝類剥身の B₁₂ 含量は一般魚類肝臓の B₁₂ 含量と同程度である。

報告を終るに当り，御指導を賜つた東秀雄博士並びに試料の採集に特に御便宜を賜つた猪野峻博士，浜田サツ子氏に感謝する。

文 献

- 1) 著 者：日水会誌，17，389 (1952).
- 2) " : " 18，629 (1953).

ねり製品の保藏の研究—I. ねり製品の腐敗判定について

内 山 均・横 山 和 吉

(東海区水産研究所)

A Study on the Preservation of Fish Cake—I. Chemical Determination of the Quality of Fish cake Hitoshi UCHIYAMA and Wakichi YOKOYAMA

Acidity, pH value and volatile basic nitrogen have been examined as to judging the quality of fish cake. These chemical tests, however, have been found unsuitable for this object. The reasons are summarized as follows:-

(1) Acidity.

As will be seen from Table 5, fish cake in the market always contains soluble protein nitrogen. This fact is more remarkable in case of the fish cake made of dog-fish than in other products such as "Kamaboko" (a kind of fish sausage) and "Hauppen" (a kind of fish cake). When sodium hydroxide solution is titrated in the water extract of fish cake, buffering capacity is indicated by the soluble protein as ampholyte (Fig. 1) and this capacity is not constant according to various fish cakes. Consequently, actual acidity cannot be obtained by this titration, because coexisting soluble proteins interfere the reaction.

(2) pH value.

It has been shown by Dr. M. KIMATA (1951) that "Kamaboko" containing no sugar, when decomposed by micro-organisms, produces volatile basic nitrogen, but no fatty acid; pH value is not affected by putrefaction. Investigation of the treaties as well as our examination have revealed that the degradation of the nonsugared fish cake of dog-fish does not decrease pH value (Table 1). On the other hand, it seems that even if acid production takes place in a powerfully buffering water extract, pH value may not be changed.

(3) Volatile basic nitrogen.

Dr. M. KIMATA (1951) noted that putrefaction of "Kamaboko" containing no sugar is detected by volatile basic nitrogen. As will be seen from Table 6, however, amount of volatile basic nitrogen of fish cake, both decomposed as well as not decomposed, varies considerably depending on species of fish used for the raw material. For this reason volatile basic nitrogen is not suitable for judging the quality of all kinds of fish cake.

On the other hand, fatty acid of fish cake is increased in the process of degradation by micro-organisms.

Especially in the case with fish cake of dog-fish, volatile fatty acid and volatile basic nitrogen are increased at the same time. These facts take place possibly owing to urea served as the precursor of them. Consequently, it is also assumed that volatile acid of spoiled fish cake of dog-fish contains carbonic acid.

However, for the purpose of judging the quality of fish cake and preservative effects of various antiseptic reagents upon fish cake, volatile acid makes up for failure of the determination by acidity, pH value and volatile basic nitrogen,

現在までのところ、ねり製品の腐敗判定法としては滴定酸度、pH、揮発性塩基の測定によつて判定されているが、魚種、副原料の配合等が常に一定しない、当製品の腐敗判定法としては不十分のところが多々。一方ねり製品に種々の食品防腐剤を添加してその効果を判定するさい、何らかの方法によつて効果をきめなくてはならぬ必要に遭遇する。そこで著者らは上述の滴定酸度、pH、揮発性塩基の判定法としての欠点を吟味し、併せて揮発酸の測定によつて、ねり製品の腐敗を判定することを想定し、二、三の実験を行つたので、ここにその結果を報告する。

1. 滴定酸度及び pH による判定

清水氏は、市販小田原カマゴの腐敗に、滴定酸度と pH を測定して腐敗の程度としようとしてゐる。即ち、ねり製品の水洗出液に、フェノールフタレンを指示薬として、N/28 NaOH を滴定、その滴数をもつて酸度とし、また pH は腐敗に伴ひ酸性に傾くので、酸度と共に腐敗の程度となろうといつてゐる。

さきに著者らは、5-Nitro-2-furfural Semicarbazone (フラスキン) のねり製品に対する防腐効果の指標として、酸度、pH を測定して判定しようとした。その結果を第一表に示す。当実験に用いた試料の魚種及び副原料の配合割合は、ネズミ飯を主原料とし、約 10% の澱粉と極く少量の人工甘味料とを添加した。

Table 1. Organoleptic observations; acidity and pH value of fish cake made of dog-fish and its preservative effects by Furacin*. Storage temp. 30°C

	0 hr.		24 hrs.		48 hrs.		72 hrs.		96 hrs.	
	Control	Furacin	Control	Furacin	Control	Furacin	Control	Furacin	Control	Furacin
Acidic stench	—	—	—	—	+	—	+	—	+	—
Mould	—	—	—	±	+	+	+++	+++	+++	+++
Elasticity	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
Basic stench	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Slime	—	—	±	—	+	—	++	—	++	—
Fit for food or not	fit	fit	not	?	not	?	not	not	not	not
Bacterial count	4×10^3	3×10^3	20×10^5	8×10^5	9×10^7	4×10^6	45×10^7	19×10^7	18×10^5	4×10^5
Acidity	0.90	0.90	0.81	0.91	0.91	0.82	1.09	1.05	1.65	1.80
Humidity	79.5		85.4		87.8		92.0		94.5	
pH	B. T. B.	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	7.0	6.6
	M. R.	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6	7.0	6.8	6.6

*Furacin 0.003%

のである。またフラスキンは魚肉に対して $\frac{1}{30000}$ 加えた。そして、試料を大型シャーレにいれ、中に水を満した蒸発皿において乾燥を防ぎ、30°C の恒温器中に放置した。

第一表より 48 時間目に、対照区はネット、酸敗臭が著しく生じているが、酸度及び pH は腐敗前と較べて殆んど変化を示さない。pH は 72 時間を経過すれども変化がない。従つて官能検査からは、フラスキン添加したもの、対照区とは明に差を生じて、フラスキン添加の効果を示しているが、酸度、pH からはその効果を判定することはできない。そこで著者らも市販小田原カマボコと半片につき、同じ実験を行つてみた。その結果を第二、三表に示す。

Table 2. Organoleptic observation; acidity and pH value of "Kamaboko", Storage temp. 25°C.

	0 hr.	24 hrs.	48 hrs.
Acidic stench	—	±	+
Mould	—	—	±
Elasticity	+	+	+
Basic stench	—	—	—
Slime	—	±	+
Fit for food or not	fit	not	not
Acidity	2.0	2.5	2.5
pH	5.8	5.8	5.8

Table 3. Organoleptic observation; acidity and pH value of "Hamppen", Storage temp. 30°C.

	0 hr.	24 hrs.	48 hrs.
Acidic stench	—	+	++
Basic stench	—	—	++
Slime	—	++	++
Acidity	3.2	7.5	2.2
Fit for food or not	6.8	6.2	7.6
pH	fit	not	not

この結果は、清水氏の結果と略同様に、腐敗に伴つて酸度は上昇し、pH は酸性に傾く。ところで、清水氏の結果では、上述の小田原カマボコを用い、10g の水浸出液中 N/28 NaOH の滴定量 2cc 前後で腐敗にたしているが、著者らの行つた半片の実験結果に於ては、腐敗前にすでに 2cc 以上の滴定酸度を示している。このことは後述する如く、一定の酸度をもつて、ねり製品の腐敗限界を定められないと考える。即ちねり製品の水浸出液はビウレット反応陽性であり、第五表にみられるように、蛋白態窒素有する。従つてねり製品の水浸出液を苛性ソーダで滴定するさい、これらの両性電解質の影響を考える必要がある。そこで、市販小田原カマボコ及び半片と、上述のネズミ餃単用製品の水溶性窒素及びその緩衝能を測定してみた。えた結果を第四表、第一図に示す。

Table 4. Total nitrogen of water extract from commercial Kamaboko and fish cake made of dog-fish.

	Nitrogen mg %
Commercial Kamaboko	160
fish cake made of dog-fish	832

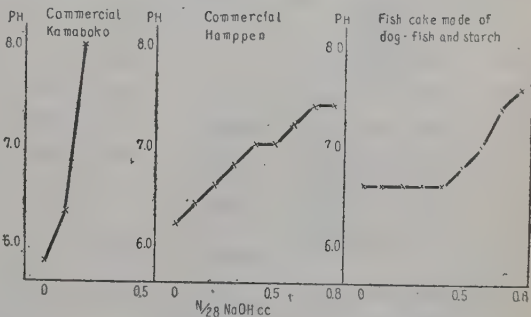


Fig. 1. Buffering capacity of water extract from fish cake.

第四表より、餃単用製品に於ては、小田原カマボコに比べて約五倍の全窒素量を有している。緩衝能は、市販小田原カマボコ及び半片が、滴定苛性ソーダ量と pH の変化が略ぼ比例しているのに、餃を用いた場合

は強い緩衝能を示す。このような場合、単に苛性ソーダの滴定 cc 数を酸度として表わしえないと考える。ねり製品の水浸出液中の窒素は、原料魚の鮮度、魚種、水晒の影響等によつて異なことは容易に推察され、著者らも二、三の製品について、水浸出液中の蛋白態窒素（三塩素酢酸沈澱窒素）を測定してみた。その一例をあげると第五表の如くである。

Table 5. Protein nitrogen in water extract from commercial fish cakes.

	Protein Nitrogen mg %
Kamaboko	206
Hamppen	141
Chikuwa made of dog-fish	691

この結果をみても、各製品中の蛋白態窒素がまちまちであることが明であり、これが酸度へ影響を及ぼすことは容易に推察される。

木俣氏²¹⁾は、無糖カマボコは腐敗に伴つてアンモニアが生ずるも、酸は生じない。これは恐らく作用する細菌の大多数が澱粉分解力のない球菌及び非運動性の無孢子桿菌であろうとしている。従つて pH の変化はなく、これらと腐敗の程度を表す指標とすることは不適当であるとしている。この意味からいつ

てもねり製品の腐敗の指標に酸度を普遍的に用いることは不適当であらう。また、たとえ酸が生じた場合²²⁾に於ても、緩衝能の強い製品は pH の変化を来さず、同様に pH が低い製品の腐敗の指標になりえないことも推察される。

II 揮発性塩基窒素による判定

清水氏¹⁾は、市販小田原カマボコの腐敗にさいして、揮発性塩基の発生は痕跡にすぎないと報告している²³⁾。最近木俣氏²¹⁾は、無糖カマボコは腐敗と共にアンモニアが顕著に発生してくることをみ、その増加曲線は一般蛋白食品の腐敗の場合と殆んど同様な形を示す。外視観察と平行して、アンモニア量 30~40mg が腐敗の限界であらうとしている。だが著者らの行つた実験結果からは、必ずしも 30~40mg % を腐敗限界と云へないので、その結果につき二、三の事実をのべる。

第六表は一般市販品と無糖カマボコ（澱粉添加）の官能検査と揮発性塩基窒素の結果を示す。I, II, III

Table 6. Volatile basic nitrogen of putrefactive or unputrefactive fish cakes.

		pH	Acidity	Slime	Acidic stench	Fit for food or not	volatile basic N mg%
I	commercial Kamaboko	5.4	0.29	+	±	not	15.7
II	commercial Chikuwa	6.5	0.48	+	+	not	35.7
III	commercial Hamppen	5.4	0.87	±	+	not	48.6
IV	fish cake made of dog-fish	6.4	0.27	—	—	fit	25.2
V	fish cake made of dog-fish	6.2	0.20	—	—	fit	35.1
VI	fish cake made of dog-fish	6.4	0.30	—	—	fit	36.5
VII	fish cake made of channel rock-fish	5.4	0.55	—	±	not	8.9
VIII	fish cake made of channel rock-fish	5.4	0.25	+	+	not	14.9
IX	fish cake made of channel rock-fish	6.2	0.65	+	+	not	16.3

* 無糖カマボコに於ても、揮発酸が生成される場合がある。これについては検討予定である。

** この事実も著者らも確認しており、ある場合にはアンモニア態窒素（亜硝酸コバール沈澱窒素）が減少してくる。

は無糖であるかどうかは不明であるが、Ⅱ、Ⅲは木俣氏の報告の如く、揮発性塩基 85mg 前後に於て腐敗している。Ⅳ、Ⅴ、Ⅵは鮫肉に約 10% の澱粉を添加した製品である。従つて揮発性塩基量は腐敗前にすでに多量含有されている。また製品を加熱して製造するのであれば、当然アンモニアが増加されてくるはずである。Ⅶ、Ⅷ、Ⅸはキチヂを主原料とし、澱粉を加えてあるが、砂糖を添加していない。Ⅶは焼板カマボコ、Ⅷ、Ⅸは賛巻竹輪とした。この三者の結果をみると、明らかにネト腐敗臭がしているにかゝらず、揮発性塩基は各々 8.9, 14.9, 16.3 である。この事実からみて、また無糖製品に限定してさえ、それが腐敗した時の揮発性塩基量は、魚種等によつて一定の値を示さず、それによつて腐敗限界を定めることはできないと考えられる。

Ⅲ 揮発酸による判定

鮮魚の腐敗に伴い生成する揮発酸については、東、岡田⁴⁾、天野、富谷⁵⁾、HILLE⁶⁾ 氏等の報告がある。SIGURDSSON 氏⁷⁾は、ニシンを用いた鮮度判定の実験で、トリメチルアミンと総揮発酸との関係から総揮発酸を測定して、鮮度を判定する方法について論述している。また BEATT. COLLINS 氏⁸⁾等は、Cod muscle press-juice を用いた腐敗の実験で、その分解作用は二段階に分れている。第一段階では、炭水化物及びその誘導体の分解が行われ、第二段階で蛋白の分解が起る。この第二段階は、第一段階の基質の消失が行われるとつてゐる。ねり製品には澱粉、砂糖等の炭水化物を添加する関係上、上述の問題を考慮しなくてはならずまた Protein sparing action⁹⁾の問題についても留意しなくてはなるまい。このことは炭水化物の一代代謝物である揮発酸の生成を想定せしむる根拠となる。そこで、ねり製品の腐敗に伴い生成する揮発酸について、二三の実験を行うことにした。

(1) 揮発酸の測定装置及び蒸溜方法

A.O.A.C. 法¹⁰⁾及び衛生検査指針法¹¹⁾に準じた*。その方法を略述すれば、ボイラーフラスコにニクロム線を使用し、蒸気発生をできるだけ一定にし、また蒸溜フラスコ中の容量は常に一定に保つように、下部にバーナーをおいて調節した。蒸溜方法はチョッパーにかけた試料を FRIEDMANN 氏¹²⁾の報告に従い水一量と H_2SO_4 sodium tungstate, MgSO_4 と共に蒸溜した。蒸溜液 300 cc を集め N/10 NaOH で滴定、試料 100g 中醋酸に換算して mg% とした。

(2) 実験結果及び考察

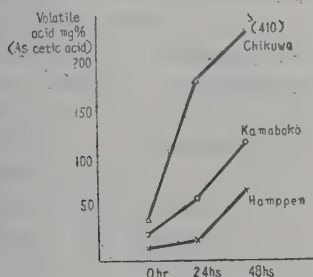


Fig. 2. Volatile acid of commercial Kamaboko, Hamppen and Chikuwa, storage temp. 30°C.

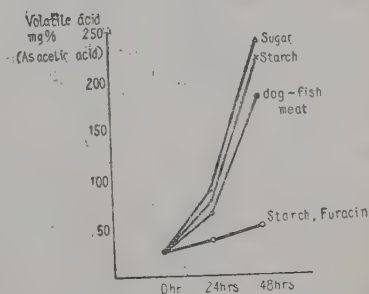


Fig. 3. Volatile acid of fish cake of dog-fish and sugar or starch and its preservative effect by Furacin, storage temp. 30°C.

* ねり製品の揮発酸測定法については、水産研究所鮮度保持研究班連絡情報に掲載してある。当班に於ても二、三の点を検討し、改良中である。

市販カマボコ、竹輪、半片について測定した揮発酸と官能検査の結果を、第二図及び第七表に示す。この結果をみると約 60mg% で腐敗に達し、一応揮発酸によつて、ねり製品の腐敗限界を仮定できるように思われるので、二、三の追試を行うこととした。

著者らは、上述の如くねり製品の腐敗に伴つて生成される揮発酸は、添加炭水化物を主たる母体として生成されるだろうと推定した。そして、ねり製品は製品の種類によつて添加炭水化物の有無が決定されるので、生成揮発酸の量及び組成が一定しないと考えられる。かゝる点より、一定魚肉に澱粉或は砂糖を添加したものと、魚肉単独の場合の試料について揮発酸量を測定した。第三図はヨシキリ鮫を原料とし、それに澱粉 10%、砂糖 5%、ヨシキリ鮫単用及び澱粉区に $\frac{1}{30000}$ のフラスキンを加えた四区を設けて、各々の揮発酸を測定した結果である。また、それらの官能検査の結果を第八表に示す。その結果、砂糖、澱粉添加の順に生成揮発酸量が増大していることが判る。だが、魚肉単独の場合に於ても相当量の揮発酸が生成されていることは、ねり製品の腐敗に伴う揮発酸の生成母体を考えると、魚肉からも生成されることを無視することは出来ない。一方澱粉区にフラスキンを添加したものは、揮発酸の生成量も少なく、43 時間目に於てもネト、腐敗臭を生じていない。同様に各試料の官能検査と揮発酸量とをみると、約 60mg% で腐敗に達している。このことは鮫を主原料としたねり製品の腐敗限界を 60mg% と仮定し、揮発酸を測定することの意義を示すものと考ええる。少なくとも、ねり製品に各種の食品防腐剤を添加して、その効果を判定するさい、従来の判定法による欠陥を補いうる一つの方法となりえよう。以下二、三の食品防腐剤を添加した場合の結果について示すことにする。

Table 8. Organoleptic observation of fish cake of dog-fish with or without sugar or starch and its preservative effect by Furacin. storage temp. 30°C

		Fish cake made of	0 hr.	24 hrs.	48 hrs.
Acidic stench	1	dog-fish and sugar	—	+	++
	2	dog-fish and starch	—	+	+
	3	dog-fish meat	—	—	+
	4	dog-fish Starch and Furacin	—	—	—
Slime	1	"	—	+	+
	2	"	—	+	+
	3	"	—	+	+
	4	"	—	—	—
Fit for food or not	1	"	fit	not	not
	2	"	fit	not	not
	3	"	fit	not	not
	4	"	fit	fit	fit

を添加した蒸カマボコであり、それにフラスキン、パナゾーン[®]を各 $\frac{1}{30000}$ D. H. A $\frac{1}{1000}$ 添加した場合

* 各種食品防腐剤のねり製品に対する防腐効果については別に報告する。

Table 7. Volatile acid of commercial fish cakes, Kamaboko, Hamppen and Chikuwa. storage temp. 30°C.

		0 hr.	24 hrs.	48 hrs.
Acidic stench	Kamaboko	—	±	+
	Hamppen	—	—	+
	Chikuwa	—	+	+
Slime	Kamaboko	—	+	+
	Hamppen	—	—	+
	Chikuwa	—	±	+
Fit for food or not	Kamaboko	fit	not	not
	Hamppen	fit	fit	not
	Chikuwa	fit	not	not

また、それらの官能検査の結果を第八表に示す。その結果、砂糖、澱粉添加の順に生成揮発酸量が増大していることが判る。だが、魚肉単独の場合に於ても相当量の揮発酸が生成されていることは、ねり製品の腐敗に伴う揮発酸の生成母体を考えると、魚肉からも生成されることを無視することは出来ない。一方澱粉区にフラスキンを添加したものは、揮発酸の生成量も少なく、43 時間目に於てもネト、腐敗臭を生じていない。同様に各試料の官能検査と揮発酸量とをみると、約 60mg% で腐敗に達している。このことは鮫を主原料としたねり製品の腐敗限界を 60mg% と仮定し、揮発酸を測定することの意義を示すものと考ええる。少なくとも、ねり製品に各種の食品防腐剤を添加して、その効果を判定するさい、従来の判定法による欠陥を補いうる一つの方法となりえよう。以下二、三の食品防腐剤を添加した場合の結果について示すことにする。

第四図及び第九表はヨシキリ鮫及び黒皮カマボコを主原料とし、約 10% の澱粉

Table 9. Organoleptic observation of fish cake made of dog-fish and its preservative effects by various antiseptics.

	Antiseptics	0 hr.	24 hrs.	48 hrs.	72 hrs.
Slime	Control	—	—	+++	+++
	D. H. A [*]	—	—	+	++
	Panazon ^{**}	—	—	—	++
	Furacin ^{***}	—	—	—	+
Basic stench	Control	—	—	+++	+++
	D. H. A	—	—	+	++
	Panazon	—	—	+	++
	Furacin	—	—	—	±
Fit for food or not	Control	fit	fit	not	not
	D. H. A	fit	fit	not	not
	Panazon	fit	fit	not	not
	Furacin	fit	fit	fit	not

*D. H. A = Dehydroacetic acid

0.01%

**Panazon=Nitrofurazone derivative

0.003%

***Furacin=Nitrofurazone derivative

0.003%

について、揮発酸の測定によつて腐敗判定を行うことが可能であらうか。この点を確認する必要があるの、なお追試を行った。即ち白グチを用い、約10%の砂糖を添加、所謂小田原カマボコを試料にした。えた結果を第五図に示す。この結果は、今までの実験結果に比較して著しい増加はない。だが、96時間目にネットを生

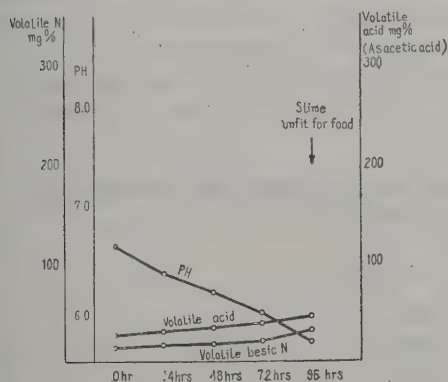


Fig. 5. Volatile acid, volatile basic nitrogen and pH value of fish cake made of Japanese white croaker.

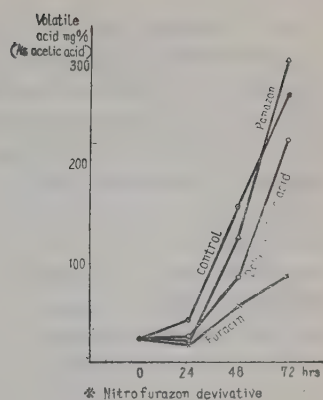


Fig. 4. Preservative effect of antiseptics on the fish cake determined by volatile acid. storage temp. 30°C

の揮発酸及び官能検査の結果である。官能検査の結果から、フラスキン区が D, H. A パナゼン区に比較して効果的である。揮発酸の増加曲線は官能検査の結果を裏書きし、その曲線より各防腐剤の効果を比較することができよう。

一方、鮫以外の魚肉を用いた場合の製品

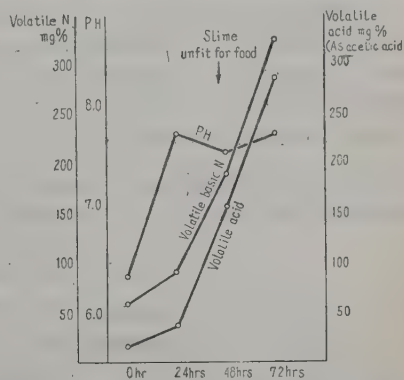


Fig. 6. Volatile acid, volatile basic nitrogen and pH value of fish cake made of dog-fish and starch.

じ、明らかに食用不能になる。これは上述の如き腐敗限界を定めえないことを示している。

とこで第四図の対照区の揮発酸を例にとつて、同時に揮発性塩基を測定すると、第六図の如く両者が略平行して生成してくる。一般にねり製品に用いる魚肉は水晒をするが、鰯を用いる場合、未だ相当量の尿素が残存していることと推察される。第六図の揮発性塩基量は、一般の魚肉の腐敗に生ずる量より大である。これは脱炭素作用の結果生ずる揮発性塩基とみるよりも、尿素分解の結果とみすべきであろう。このことは鰯を主原料に用いたねり製品の腐敗にさいして、生成する揮発酸の中に相当量の CO_2 の影響を推察せしめられる。かゝる如き製品が白グチを用いたものに比較して、揮発酸が多いことは CO_2 の影響によることも考慮しなくてはなるまい。

また第五圖の小田原カマボコの腐敗に於て、脱炭作用^{*)}が行われていることは明であり、この場合も CO_2 の影響があることを考慮しなくてはならぬ。そして揮発酸の生成が著しくないとはいへ、pH は腐敗と共に減少に傾くことは揮発酸の生成を想定せしめられる。

以上実驗範圍では、種々の疑問を明にすることはできないが、ねり製品の腐敗判定に揮発酸を測定するとするならば、さらにその生成機構を充分に検討してのみ可能なことと考える。

要 約

(1) 滴定酸度、pH、揮発性塩基のねり製品腐敗判定法としての妥当性を吟味した。即ち、ねり製品の水浸出液はヒンシット反応陽性であり、三塩素酸沈澱窒素を有する。従つて製品の種類によつてその水浸出液の緩衝能が異り、滴定アルカリ量を直ちに酸度として表しえない。

(2) 鰯ねり製品は腐敗に伴つて pH の変化がみられないといわれている。鰯を主原料とした場合には特にこの傾向がみられる。かゝる製品は一般に水浸出液の緩衝能が強く、たとえ酸の生成が行われても、緩衝能が強いために pH の変化が行われぬこともその一つの原因と考えられよう。

(3) ねり製品にフラスキン¹⁾を $\frac{1}{30000}$ 添加したものは、対照と比べて 30°C にて約 24 時間腐敗を延長させることができた。

(4) 本氏は無糖ねり製品は腐敗に伴い、一般蛋白質食品と同様に、揮発性塩基が生成されるとし、 $30 \sim 40 \text{ mg}_{20}$ の腐敗限界としている。だが、原料魚種及び配合組成が常に一定でない、当製品の腐敗限界を、揮発性塩基の一定量より規定することはできない。

(5) 揮発酸はねり製品の腐敗に伴つて生成され、特に鰯を主原料とした場合に著しい。かゝる製品の揮発酸が生成される場合には、同時に顕著な揮発性塩基の生成を伴う。この事實は尿素を母体として生成して来るものと推察する。従つて生成揮発酸の著しいことは CO_2 の影響があることを考慮する必要がある。揮発酸を測定してねり製品の腐敗を判定しようとするには、未だ不十分のところが多いが、従来の判定法の結果を補う意味に於て一つの意義を有しよう。

当実験にいろいろの御意見を載いた、農學博士、山田紀作技官、また原稿をみて載いた同天野慶之技官、試料製造に多大の助力を載く紀文カマボコ工場技術部長黒柳繁氏に厚く御礼申上げる次第である。

参 照 文 献

- 1) 清水 亘：水産製造会誌 3, (4) (1935).
- 2) 木俣 正夫：日本水産学会誌 16, (9) (1951).
- 3) 木俣 正夫：" 16, (10) (1951).
- 4) 東秀雄・岡田稔：" 16, (10) (1951).

* 別報に於て報告する予定である。

- 5) 天野慶之・富谷章子 : " 15, (9) (1950).
- 6) F. HILLIG : *J. Assoc. Off. Agr. Chem.* 22, 414-418 (1938).
- 7) G. J. SIGUARDSON : *Ind. & Eng. Chem.* 19, 892-902 (1947).
- 8) S. A. BEATTY, V. K. COLLINS : *Fish. Re. Bor. Canada* 4, 412-423 (1939).
- 9) 木 俣 正 夫 : 食品保藏学, P. 131-132 朝倉書店
- 10) Official methods of Analysis of the A. O. A. C. P. 297 (1950).
- 11) 衛生検査指針 厚生省刊, P. 40 (1951).
- 12) T. E. F. FRIEDEMANN : *J. Biol. Chem.* 23, 161-184 (1939).

ねり製品の保藏の研究—Ⅱ.

ねり製品の腐敗に伴う揮発酸のペーパークロマト
グラフによる検出について

内 山 均・横 山 和 吉

(東海区水産研究所)

日本水産学会誌

第十八巻 第十二号 別刷

昭和二十八年四月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol.18, No.12, April, 1953

ねり製品の保藏の研究—Ⅱ. ねり製品の腐敗に伴う揮発酸のペーパークロマト グラフによる検出について

内 山 均・横 山 和 吉

(東海区水産研究所)

A Study on the Preservation of Fish Cake—Ⅱ. Detection of Volatile Acid in Fish Cake by Paper Chromatograph

Hitoshi UCHIYAMA and Wakichi YOKOYAMA

Paper chromatograph by hydroxamate method was applied to the qualitative analysis of the volatile acid which was produced by the decomposition of fish cake made of dog-fish with sugar and starch used as submaterials.

Before putrefaction takes place, acetic acid alone is detected. When the decomposition proceeds, higher fatty acids such as propionic acid, butyric acid and valeric acid are also detected along with acetic acid, the acetic acid being predominant throughout the course of decomposition. On the other hand, in case of the fish cake, which is made of meat in slightly lower freshness, propionic acid, butyric acid, valeric acid and acetic acid are detected even at the stage when there is no sign of putrefaction. Such being the case, it may be not admitted that detection of volatile acid composition furnishes proper judgment of the degree of deterioration of fish cake.

前報で¹⁾ 著者らは、ねり製品の腐敗に伴い生成される揮発酸について報告した。今回は、ねり製品の腐敗中に生成する揮発酸組成を検討するために、ペーパークロマトグラフによる検出を行い、二、三の結果をえたのでここに報告する。

従来、揮発酸の検出法としては DUCLAUX 氏²⁾の蒸溜法があり、また天野、富谷両氏³⁾は塩蔵鯨肉の変質判定に揮発酸を検出し、Bhrens の偏光顕微鏡分析法を用いている。東、岡田両氏⁴⁾は、腐敗魚肉を水蒸気蒸溜後溜出物を苛性ソーダで中和、乾燥し、その平均分子量より揮発酸組成を推察した。

ペーパークロマトグラフ法として、佐竹氏⁵⁾は揮発酸を常法に従いエステル化し、反応液に数倍量のヒドラゼンヒドレートを加えて加温し、揮発酸ヒドラゼン誘導体として、ピリジン含有アミルアルコールで展開、アモニア性硝酸銀で発色させて検出している。井上、野田両氏⁶⁾は揮発酸エステルに、塩化ヒドロキシルアミン及び過剰の苛性カリを加えて、ヒドロキザム酸となし、水飽和ブタノールで展開、塩化鉄飽和ブタノール溶液をスプレーして発色させ、検出できることを実証した。天野、富谷両氏⁷⁾も当方法を用いて、塩蔵鯨肉中の揮発酸の検出を行つている。LUGG, CVERELL 両氏⁸⁾は不揮発酸の検出に、溶媒、ブタノール、蟻酸、水(4:1:1)を用いて展開、発色試薬に、B. P. B. 指示薬のアルコール溶液をスプレーして検出して

いる。この方法は、味の素研究室の小原氏の⁹⁾が、澱粉廃液中の不揮発酸の検出に応用したことを報告している。

著者らは、上述の方法中塩酸ヒドロキシルアミンによる方法が比較的簡単であるため、当方法を用いて検出することにした。

II 実験方法

(1) 試料の調製及び蒸溜方法

前報¹⁾の揮発酸測定と全く同様に行つた。ねり製品の腐敗前の総揮発酸量は、原魚の鮮度、添加澱粉の品質等によつて左右されるが、5~30 mg% である。これをエステル化して、ヒドロオキザム酸に導く訳であるが、エステル化の反応が可逆的反應であることに留意して、試料は常に 300 g とした。水蒸気蒸溜するさいの水、硫酸、タングステン酸ソーダ^{*}、硫酸マグネシウムは、試料の増加におうじて増加した。

(2) 揮発酸の抽出及びエステル化

蒸溜液より揮発酸を抽出するには、一般にエーテルを用い、約 20 時間前後液体抽出する。著者らは蒸溜液を苛性ソーダで中和、揮発酸を塩として固定、水分を沸騰蒸発させた。(蒸溜液を 500 cc 容ケルダールフラスコにいれ、中和後沸騰すれば約 90 分で大部分の水分は蒸発し、残部を小型ケルダールフラスコに移し、再び振盪しつつ沸騰蒸発させた後、乾燥器中で完全に水分を除き、以後、そのままエステル化に用いた。当方法で行えば、一時に多数の試料を簡単に処理できる)。Na 塩は充分に水分を除き、冷後無水アルコール 10 cc を加え中和に要した苛性ソーダ量を濃硫酸を加えて、 Na_2SO_4 とし揮発酸を遊離さす。さらに 10 滴の濃硫酸を加え、直ちに逆流冷却器を接続して 85~90° の湯煎中で約 30 分加温して、エステル化を行つた。油煎を用いなくて充分である。

(3) エステルの蒸溜

エステル化した硫酸、アルコール、エステルの混液を小型枝付フラスコにいれて、過剰のアルコールと共に蒸溜する。このさい溜液受器も冷却する。この蒸溜液をそのまま、つぎの合成の試料とした。

(4) ヒドロオキザム酸の合成

井上氏はエステルに塩酸ヒドロキシルアミンの 5% アルコール溶液又は結晶を添加して、ヒドロオキザム酸を合成しているが、著者らも上述の溜出液に 0.5g の塩酸ヒドロキシルアミンと 0.5g の苛性カリを加え、逆流冷却器を接続し 85~90°、10 分加温した。加温後吸引濾斗に移し過剰の苛性カリを濾別、濾液を小型蒸発皿に移し、湯煎上でアルコールを蒸発、冷後残留物に塩酸:アルコール (2:1) 混液を滴下、コンゴレッド試験紙で反応を驗しつつ酸性とする。酸性でないと Rf に影響し、また酸性後加温すると発色試薬塩化鉄ブタノールとの反応を示さない。即ち酸性に於て、ヒドロオキザム酸は不安定である。黒くしてえたヒドロオキザム酸を毛細管にとり、塩化鉄飽和ブタノールをスプレーした濾紙に附着させ、暗黒色の反応を檢して展開の試料とした。

(5) 濾紙及び溶媒

東洋濾紙 No. 52, 2 cm×40 cm を用いた。多数の試料を同時に展開する場合は、大型濾紙に約 2 cm の線を引き、二次元法に於ける如くクリップにて上部をとめ、大型標本ビンで展開した。試料は下部より 5 cm のところに 5 mm 以内の直径で毛細管にて附着し、一次元上昇法で行つた。溶媒は水飽和ブタノールを用いた。一度展開に使用した溶媒を再び水飽和にして用いても、Rf に影響はない。

(6) Rf の測定

展開後 20 時間前後 (温度 15~20°C) で約 25 cm 上昇、これを風乾し、塩化鉄 (FeCl_3) 飽和ブタノール

* タングステン酸ソーダーは高価であり、できれば加えたくない。当問題について浅川氏¹¹⁾が二、三の報告をのべている。

ル溶液をスプレーして発色し Rf を測定した。

II 実験結果

第1表は純粋の各有機酸とエチルエステルを試料とした場合の Rf である。井上氏の結果と比較してやゝ低い Rf 値を示し、また著者らの実験内に於ても同一の揮発酸で多少変動している。だがアミノ酸の場合と比較して常にスペシメンと平行して展開すれば、遙にその判定は容易である。

Table 1. Rf of standard hydroxamate from various fatty acids and their ethyl esters.

	Samples from acids or ester	Formate	Acetate	Propio- nate	Buthy- rate	valerate
1	Na-salt from pure A.P.B.V. acids	—	0.44	0.67	0.80	0.86
2	Na-salt from pure F.A.P.B.V. acids	—	0.48	0.66	0.80	0.89
3	Pure ethyl ester of F.A.P.B. acids	0.38	0.50	0.65	0.78	—
4	Pure ethyl ester of F.A.P.B.V. acids	0.44	0.48	0.72	0.80	0.88
5	Pure ethyl ester of F.A.P.B. acid solvent used twice	0.33	0.52	0.64	0.76	—
6	By Y. Inoue and M. Noda	0.45	0.53	0.69	0.84	0.89
7	Pure ethyl ester of F.V. acids	0.44	—	—	—	0.90
8	Pure ethyl ester of F.V. acids	0.44	—	—	—	0.89

F=Formic acid, A=Acetic acid, P=propionic acid, B=Butyric acid, V=Valerianic acid

III ねり製品の腐敗と揮発酸組成

使用原料魚はメジロ鮫及びコシキリ鮫を用い、澱粉、砂糖を添加し、ゆで竹輪とした。製造直後のインドール量は 100 g 中 2.1γ であつた。市販小田原カマボコの極く上質の腐敗前のインドール量は 2.4γ であつたところから、当試料の原料魚は鮮度良好であると推察されよう。

総揮発酸、揮発性塩基、pH 及び官能検査の結果を第2表に示す。また、ペーパークロマトグラフの結果を第1、2図に示す。第1図より腐敗前にすでに醋酸が検出され、醋酸は腐敗が進行しても、各酸中最も顕著に検出される。48時間目に総揮発酸量 75.6 mg%(醋酸として)、官能検査に於ても明らかに腐敗し、プロピオン酸の生成がみられる。さらに腐敗が進んだ 72 時間目には、醋酸、プロピオン酸、酪酸、樟草酸の如き揮発酸が生成されてくる傾向を示している。このように、種々の揮発性酸が現れる中でも、醋酸が最も顕著

Table 2. Organoleptic test: pH-value, volatile acid and volatile basic nitrogen of fish cake made of dog-fish, sugar and starch.. (Storage temp. 30°C)

	Volatile acid mg%	pH value	Volatile basic N mg%	Slime	Stench		Fit for food or not
					Basic	Acidic	
0 hr.	15.3	7.2(P.R.) 7.0(M.R.)	49.3	—	—	—	fit
24 hrs.	25.2	7.0(B.T.B.) 7.0(M.R.)	97.2	—	—	—	fit
48 hrs.	75.6	6.0(C.P.R.) 6.0(M.R.)	88.1	+	+	+	not
72 hrs.	93.2	6.6(M.R.) 6.6(B.T.B.)	144.1	+	+	+	not
96 hrs.	95.3	6.6(M.R.)	253.0	+	+	+	not

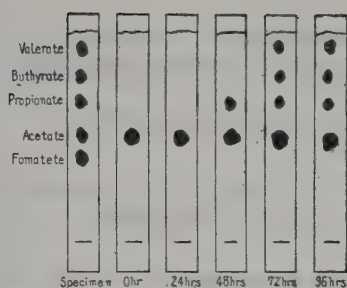


Fig. 1. One dimensional paper-chromatograph of hydroxamate in the degradation of fish cake made of dog-fish, sugar and starch. (Storage temp. $30^{\circ}\text{C}.$)

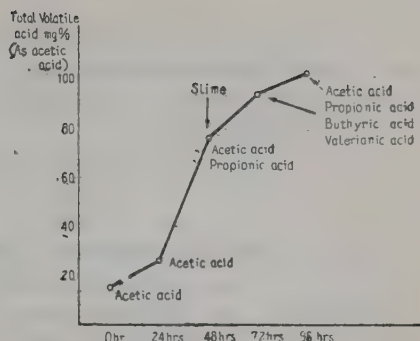


Fig. 2. Total volatile acid and its composition in the degradation of fish cake made of dog-fish, sugar and starch. (Storage temp. $30^{\circ}\text{C}.$)

であることは上述の如くである。

IV 考 察

FILLIG, CLARK両氏¹⁰⁾は鮪を用いた腐敗の実験で、蟻酸、醋酸に打勝つて、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸が腐敗の進行と共に検出されてくることを報告しており、その母体を蛋白質の分解の結果としている。また、日笠、浅川両氏¹¹⁾は、ねり製品の腐敗判定として、LUCIAUX 氏の揮発酸蒸溜法を応用して判定する試みを提案している。それは、腐敗が進行してくると、比較的高級の揮発酸が増加してくるので、蒸溜速度が大となる。従つて、その蒸溜速度より判定できようという想定に基づいている。これらの事実は上述の著者らの結果を裏書するものといえよう。また、全体を通じて醋酸が顕著に検出されやすいことは、比較的多量に肉中に含有されている乳酸を母体としているためか、或は醋酸が魚肉と結合して流出しにくいことによるためか、著者らの考察は充分でないで、その事実を記載するに止める。尙、原料の水晒肉（チョッパーにかけた白グチを十分に水晒したもの）に於ても、同様に醋酸が顕著に検出された。

ところで、ねり製品の揮発酸組成及びその母体を検討するさい、問題を二つに分けて考察する必要がある。第一は腐敗前にすでに含有している揮発酸、第二には腐敗に伴つて生成してくる揮発酸とである。原料魚から製品に揮発酸が移行することは明らかであり、* 鮮度不良の原料魚を用いたねり製品中には、腐敗前にすでに蟻酸や、醋酸、またプロピオン酸、酪酸、癩草酸の如きC数の多い脂肪酸も検出されることを、著者らは上述のヒドロキザム酸法で確認している。このことは、揮発酸組成の検出のみからして、ねり製品の腐敗判定を行えないことを示すものであろう。（その組成と各揮発性酸量から、腐敗判定を行うことは別である。）

一方、著者らは、当初ねり製品には砂糖、澱粉等の炭水化物を添加する関係上、腐敗に伴つて生成する揮発酸は魚肉を母体とするよりも、添加炭水化物を主たる母体として生成されるだろうと推察した。だが、魚肉中にすでに上述の如きC数の多い揮発酸が含有していること、また魚肉の腐敗の場合にも、それらの揮発酸が検出されるということは、ねり製品の腐敗にさいしても、魚肉を母体として生成される点に重きをおく必要がある。また、砂糖を添加した場合としない場合でpHが、前者は酸性に、後者が塩基性に斜く傾向

* 小田原カマボコの如く徹底した水晒を行う場合に於ても、水晒によつて易溶性の揮発酸が、原料魚肉から流出しつくすことはない。これらについては、別に報告する予定である。

がみられるが、脱炭酸あるいは脱アミノ作用下の腐敗と、揮発酸組成との関係についても、明かにすべき問題と考える。高橋氏は微生物の有機酸代謝の綜述で C_2 化合物を中心としての、合成あるいは分解による有機酸生成について論じているが、上述の問題と共にねり製品の腐敗に伴う揮発酸の生成母体の検討にさいしても、考慮すべき問題と考える。

要 約

(1) ヒドロオキサム酸によるペーパークロマトグラフ法によつて、ねり製品の腐敗に伴う揮発酸組成を検出した。検出にさいし揮発酸は、蒸溜液をエーテル抽出しないで、Na 塩として固定し乾燥後、常法に従つてエステル化し、ヒドロオキサム酸に合成できる。

(2) 鰯肉を原料とし、砂糖、澱粉を添加した製品に於て、腐敗前には醋酸が検出されるが、腐敗の進行と共にプロピオン酸、酪酸、糠草酸の如き C 数の多い脂肪酸が検出される。全体を通じて、常に醋酸が顕著に検出される。だが、鮮度不良な魚肉を原料とした場合、製造直後すでに醋酸、プロピオン酸、酪酸、糠草酸が検出される。このことは揮発酸の組成のみからみて、ねり製品の腐敗を判定することはできないと考える。

実験を進めるに当りいろいろ助言を載いた天野慶之博士に厚く御礼申し上げ、常に著者らの実験に試料の製造をして戴く、紀文カマボコ工場技術部長黒柳繁氏に併せて御礼申上げる次第である。

文 献

- 1) 内山均, 横山和吉: 日本水産学会誌, **18**, (12) (1953)
- 2) 化学実験学第二部, 第10巻, p. 223. 34
- 3) 天野慶之, 富谷章子: 日本水産学会誌, **16**, (12) (1951).
- 4) 東秀雄, 岡田稔: 日本水産学会誌, **16**, (10) (1951).
- 5) 佐竹一夫: 化学の領域, **4**, 8 (1951).
- 6) 井上吉之, 野田万次郎: 日本農芸化学会誌, **23**, (8) 368 (1950).
- 7) 天野慶之, 富谷章子: 日本水産学会誌, **16**, (12) (1951).
- 8) J. M. H. LUGG, P. T. (VEERLL: Nature, **160**, 87 (1951).
- 9) 小原正美: 科 学, **21**, 7 (1951).
- 10) F. HILLIG, E. P. CLAREK: Advance in food research, Vol. 2, p. 370 (1949).
- 11) 日笠七郎, 浅川末三: 水産研究所鮮度保持研究班連絡情報 第4号, (1953)
- 12) 高橋 甫: 科 学, **21**, 7 (1951).

食品防腐劑（フラスキン, D.H.A. パナゾーン）並に
紫外線灯の煉製品に対する防腐に関する研究

鉄本 総吾・内山 均・横山 和吉・興津 知明

（東海区水産研究所）

日本水産学会誌

第十九卷 第一号 別刷

昭和二十八年五月二十五日発行

Reprinted from Bulletin of
the Japanese Society of Scientific Fisheries
Vol. 19, No. 1, MAY. 1953

食品防腐劑（フラスキン, D.H.A., パナゾーン）並に 紫外線灯の煉製品に対する防腐に関する研究

鉄本 総吾・内山 均・横山 和吉・興津 知明
(東海区水産研究所)

Experiment on the Preservation of Fish Cake by Chemicals and Ultraviolet Ray
*Sogo TETSUMOTO, Hitoshi UCHIYAMA, Wakichi YOKOYAMA
and Tomoaki OKITSU

Preservative effects of chemicals and ultra-violet ray on fish cakes were examined.

Preservatives: Each of the following chemicals was added to the mashed fish meat in the prescribed percentage.

1. Furaskin (5 nitro 2 furfuryl semicarbazone) 0.003%
2. Panazone (Bis 5 nitro furfurylidine acetoneguanyl hydrazone) 0.003%
3. Dehydro acetic acid (D.H.A.) (3 acetyl 6 methyl 2,4. (3H) dione) 0.1%

Ultra-violet ray: Quartz tube (diameter 25mm, length 36mm) is placed at a height of 30cm above "Kamaboko" (a kind of fish cakes) containing no preservatives to project the ultra-violet ray of wave length 2537 Å on the surface of "Kamaboko" for 30 minutes.

Four samples of "Kamaboko", each containing one of the preservatives or treated by the ultra-violet ray, were kept for days in an incubator at a temperature of 30°C and in a high humidity. The results of organoleptic inspection are given in Table 2 and the increases of total volatile acid, volatile basic nitrogen and number of micro-organisms are given in Figs. 1, 2 and 3 respectively.

Judging from the results, it may be said that furaskin is the most effective among the three preservatives, while panazone has least preservative power for fish cakes. The ultra-violet ray proved to have the antiseptic effect and preservative effect slightly stronger than those of D.H.A.

緒 言

相磯氏は煉製品にデハイドロ醋酸 (D.H.A.) を 0.1% 添加すると同一製品にニトロフラン誘導体の一種 α フラン を 0.002% 添加したものよりも防腐効果が大であると報告して居る。照井氏は D.H.A. の細菌, 酵母, 糸状菌に対する発育阻止作用を研究し, 更に D.H.A. とフラスキンとの防腐効力を比較した結果フラスキンが D.H.A. よりも勝つて居ると報告した。パナゾーンは次式の如くフラン核二つあり, 中村氏³⁾ 及び相磯氏⁴⁾ 等によればパナゾーンは好気性芽胞菌に対してフラスキン及び α フランよりも遙に低濃度に於ても発育阻止作用を示すと言う。煉製品の原料に就いて木俣氏⁵⁾ によれば澱粉中に土壌菌が存在しこれを原料として使用すれば「ネリ」が発生し易く変敗も早いと報告して居る。横関, 大島⁶⁾ 氏等は澱粉中

の重量に対して 0.1%, フラスキン及びパナゾーンは夫々 0.003% 添加した。殺菌灯は煉製品より 30cm 上方に設置し 30 分間照射した。

一般に微量の物質を多量の煉製品に添加する際均一に分散混和させねば防腐効果が挙がらない。当実験に於ては第 1 表に示す澱粉と氷及び水, 防腐剤の比率で防腐剤の澱粉乳を造り原料の摺り 20 分間前に之を一樣に加え、良く摺り均一に防腐剤を混和させた。但し均一なる防腐剤の混和の点から見て良法とは言われなかつた。蒸煮後かまぼこを硫酸紙で被い 30 分後に実験室に持ち帰つた。紫外線灯(殺菌灯)は三共電気製作所製, 15W, 100V の石英管を使用, かまぼこの上方 30cm の高さに設置し 2537 Å の紫外線で 30 分間照射した。各試料を 30°C の恒温器中に納め下部に水を入れた皿を置き、高湿度を保たせて放置した。

鮮度保持試験成績

イ. 官能検査による防腐力比較

第 2 表に示す如く, 対照及び D. H. A., パナゾーン, 殺菌灯はネトを発生したが, フラスキンはネトを発生せず最も良好であつた。パナゾーンは期待に反して何らの効果をも示さなかつた。

ロ. 定量による防腐力比較

1. 揮発酸及び揮発性塩基窒素

防腐剤及び紫外線のかまぼこに対する防腐効果

Table 2. Preserving effects of chemicals and Ultra-violet ray on the fish cakes by organoleptic observation.

外観比較

Time	Fish cakes examined	Degree of slime		Odor		Elasticity	Fit for food or not
		Total area	Partly	Putrefactive	Sour		
1 d.	Control	—	—	—	—	—	fit
	Control	—	—	—	—	—	fit
	Furaskin	—	—	—	—	—	"
	D. H. A.	—	—	—	—	—	"
	Panazone	—	—	—	—	—	"
2 ds.	Ultra-violet ray	—	—	—	—	—	"
3 ds.	Control	+++	+++	+++	—	softened 軟化	not
	Furaskin	—	—	—	—	—	"
	D. H. A.	+	±	+	—	—	"
	Panazone	++	++	++	—	—	"
	Ultra-violet ray	+++	++	++	—	softened 軟化	"
4 ds.	Control	+++	+++	++	—	softened 軟化	"
	Furaskin	+	+	±	—	—	"
	D. H. A.	++	++	++	—	softened 軟化	"
	Panazone	++	++	+++	—	"	"
	Ultra-violet ray	+++	+++	+++	—	"	"

常法⁷⁾に従い各試料の揮発酸及び揮発性塩基窒素を測定して第 1 図及び第 2 図に示す結果を得た。官能検査に於て, フラスキンが最も良好であつた様に揮発性塩基窒素及び揮発酸共にフラスキン区が生成少なくて良

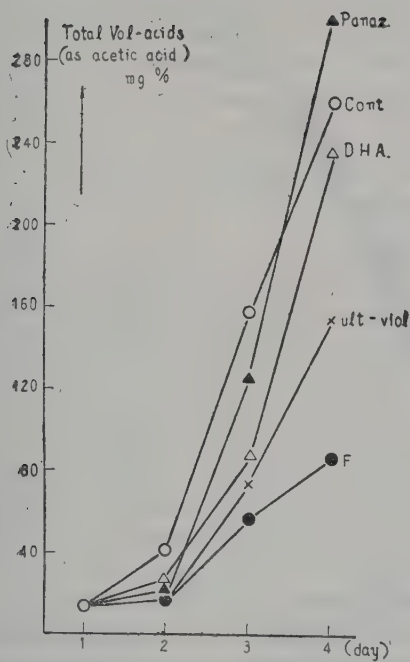


Fig. 1. Effects of preservatives and ultra-violet ray to check volatile acids in fish cakes.

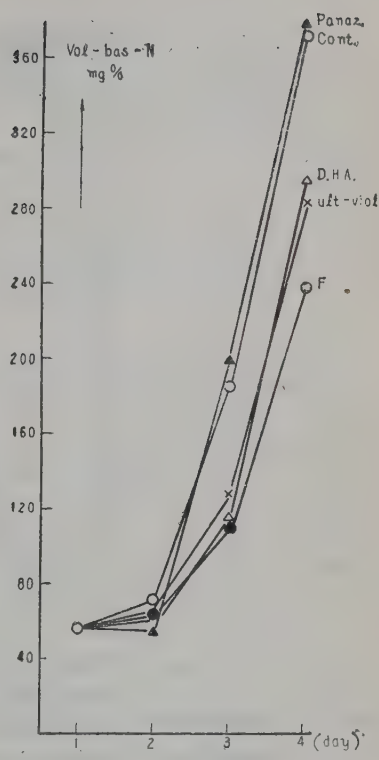


Fig. 2. Effects of preservatives and ultra-violet ray to check volatile basic N in fish cakes.

好であつた。之に次いで殺菌灯が有効であつた。然るにパナゾーンは対照と比べ殆ど何等の効果をも示さなかつた。殺菌灯については猶別に報告する。

2. 細菌数

稀釈、平板培養法について測定した結果は第3図に示す如くである。細菌数の比較は官能検査、揮発酸、揮発性塩基窒素の結果ほど明かではないが、四日目に於てフラスキンが稍効果的であり、パナゾーンの効果は殆んど全く無い程弱く前述の実験結果と同様であつた。(第3図次頁)

要 約

1. フラスキン、パナゾーン (1/3万)、D.H.A. (1/1000) を煉製品に添加しその防腐効果を観察した。
2. 官能検査に於て、フラスキンを添加したものが最も防腐上良好であつた。このことは揮発酸及び揮発性塩基窒素の測定結果とも良く一致し、フラスキン添加煉製品中それらの生成量が最も少なかつたので明らかである。
3. パナゾーンは好気性芽胞菌に対して、フラスキン、α フランより遙に低濃度に於て発育阻止作用を有すると言う報告があるが、煉製品に対しては何等の効果をも示さなかつた。尚パナゾーンは赤橙色の強い粉

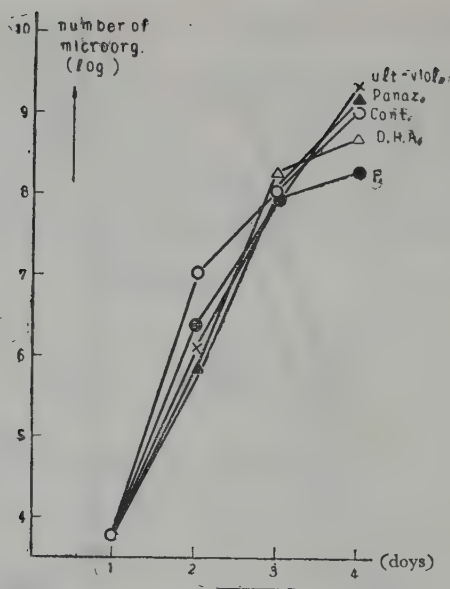


Fig. 3. Effects of preservatives and ultra-violet ray to check micro-organisms in fish cakes.

末であり、製品の純白を阻害する点からも煉製品に対して良好な防腐剤でないように思はれる。カビに対しては他のフラン誘導体と同じく何等の効果もない。熱に対して不安定のために上述の如く効果を示さないのかとも考えられる。

当実験の試料製造に当り、多大の援助を戴いた紀文かまぼ工場技術部長、黒柳繁氏に厚く御礼申し上げます。且つ種々便宜を計られた水産庁調査研究部研究二課、金田禎之技官に御礼申し上げます。

参 考 報 文

- 1) 相磯 和嘉：水産科学技術研究費補助金による中間報，千葉大学腐敗研究所 1952.
- 2) 照井 堯造：生産と技術，3，(1)，31~35 (1951).
- 3) 中村 敏三：新フラン誘導体に関する研究，総合医学，9，(1)，(1952).
- 4) 相磯 和嘉：腐敗研究所より水産庁調査部長に対する報告書，(1952).
- 5) 木俣 正夫：食料工業，2，(2)，(1952). 福岡国男氏「水産煉製品工業の動向」に引例.
- 6) 横関源延・大島 浩：鮮度保持研究班連絡情報第三号 (1952).
- 7) 水産研究所利用部：鮮度保持研究班連絡情報第一号 (1952).

防腐剤の作用機構に関する研究—Ⅱ. Cysteine 代謝に及ぼす Formaldehyde の影響

山田金次郎・有賀佐代子

(東海区水産研究所)

Studies on the Mechanism of Action of Preservatives—Ⅱ.
Effect of Formaldehyde on Cysteine Metabolism of Bacteria
Kinjiro YAMADA and Sayoko ARIGA

It has been found that the bacteriostatic action of formaldehyde is reversed by cysteine and that the reversal is attributed to the formation of thiazolidine-4-carboxylic acid (TCA) due to the reaction between the two substances.*

In this paper, some attempts have been made to ascertain whether formaldehyde inhibits the cysteine metabolism of bacteria or not. The results obtained are as follows.

(1) In a synthetic medium TCA, at its concentrations over 7.5×10^{-4} M, exerts its inhibitory action on the growth of *E. coli* as reported by BEERSTEOCHER¹⁰⁾ (Table 1), while in a broth medium little effect of TCA is observed even at its far higher molar concentrations than that of formaldehyde used for the experiments of bacteriostasis* (Table 2). The latter fact may demonstrate that the bacteriostatic action of formaldehyde is not due to the effect of TCA.

(2) At the concentrations below 11×10^{-4} M, TCA, plays the role of sulfur source to the growth of *E. coli* in a synthetic medium free from sulfur compound (Table 3) and its efficacy as sulfur source is nearly as same as sodium sulfate, cysteine and others (Table 4). From the above results, it may be said that formaldehyde does not inhibit the cysteine metabolism of bacteria owing to the formation of TCA.

(3) It has been further proved that the cells of *E. coli* dehydrogenate TCA (Table 5) and that a certain enzyme participates in this dehydrogenation (Table 6, Figs. 1 and 2).

緒 言

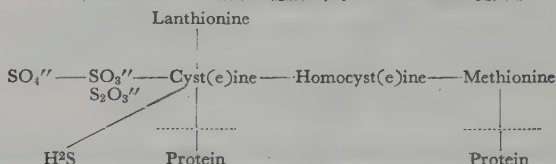
第Ⅰ報¹⁾に於て Cysteine が Formaldehyde の静菌作用に対し拮抗することを報告し、第Ⅱ報²⁾に於てはこの拮抗現象が Formaldehyde と Cysteine との反応による Thiazolidine-4-carboxylic acid (TCA) の形成にあることを明かにした。肉汁培地に於ける Formaldehyde の静菌濃度は、Schiff の塩基を形成するに要する Formaldehyde の数百分の一にすぎず、しかもその静菌作用が等量近く Cysteine によつて拮抗され、TCA が形成されることは、Formaldehyde の静菌作用に対し、Formaldehyde—Cysteine の関係が特殊の意義を持つものと推量される。Formaldehyde が Cysteine と反応して TCA を容易に形成することにより、まず考えられることは、Formaldehyde が大腸菌の Cysteine 代謝過程を阻害し、ために静菌作用を発現する可能性がある。

紫外線照射による変異株に於ける硫黄代謝の特異性を利用して、また放射性硫黄の追跡により大腸菌その

1953年3月12日受理 東海区水産研究所業績 B 第105号 (印刷費負担)

* Bull. Japan. Soc. Sci. Fish., 17, 161 (1951); 18, 220 (1952).

他の微生物に於ける硫黄化合物の代謝過程は可成り明かにされて来た。LAMPEN 等³⁻⁵⁾ は大腸菌に於ける含硫 Amino 酸の合成機構を調べ、Methionine が当該 Keto 酸, Homocysteine によって代替され、また Neuleucine より Methionine が合成されることをみ、且つ変異株による実験結果から、硫酸塩は硫化水素に還元され、之が Desulfurase の作用により Cysteine に合成されるものとし、更に Cystathionine, Homocysteine 及び Methionine の代謝過程に説明を加えている。COWIE 等^{6,7)} は同様大腸菌の硫黄代謝過程を調べ、LAMPEN, HOROWITZ³⁾, SIMMONDS⁹⁾ の結果を総括し、次の Scheme を提出している。



いま Formaldehyde が Cysteine と結合して TCA を形成することにより、大腸菌の硫黄代謝が阻害され、その結果菌の生育が抑制されるものとすれば、Formaldehyde の静菌作用は上記 Scheme に於ける Cysteine-Protein 間の代謝過程を阻害するものとの作業仮説を設定することが出来よう。則ち培地中の Cysteine 又は菌体により合成された Cysteine は添加 Formaldehyde と結合して TCA を形成し、Cysteine の蛋白合成過程が阻害されるであろう。之がためには大腸菌の生育に対し TCA が硫黄源として利用され得ないことが想定されなければならない。菌の生育に及ぼす TCA の影響については BEERSTECHER の研究¹⁰⁾ があり、Penicillin 構成部分としての TCA が合成培地に於ける大腸菌の生育を抑制し、その作用が Proline によって最も強く回復されることにより、TCA と Proline との間には酵素に対するせり合い現象があるものとしている。このことは肉汁培地に於て Formaldehyde と Cysteine とが反応して TCA が形成され、Formaldehyde の静菌作用が消失すること^{1,2)} と矛盾する。従つてまず BEERSTECHER の結果に対して検討を行い、Formaldehyde が大腸菌の Cysteine 代謝過程を阻害する可能性につき実験を進め、若干の結果を得たのでその結果をここに報告する。

実験及び結果

I. 大腸菌の生育に及ぼす TCA の影響

i) 合成培地に於ける影響：使用した合成培地は ANDERSON の M-9 培地⁶⁾ に準拠したものであつて、その組成は MgCl_2 0.1g, Na_2HPO_4 6g, KH_2PO_4 3g, NaCl 5g, NH_4Cl 1g, Na_2SO_4 0.044g (S とし 0.010g) に 4%ブドウ糖 100cc 及び水 900cc 加えたものである。この培地 100cc に 1.0% TCA 溶液を 0.40, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0cc 加え、TCA の濃度が Mol 濃度として夫々 $3.0 \times 10^{-4}\text{M}$, $7.5 \times 10^{-4}\text{M}$, $11 \times 10^{-4}\text{M}$, $15 \times 10^{-4}\text{M}$, $23 \times 10^{-4}\text{M}$, $30 \times 10^{-4}\text{M}$ になる如くした。之を滅菌試験管に 10cc 宛分注し殺菌後、継代培養した大腸菌 (*Escherichia coli communis*) を一白金耳接種し 30°C に培養、一定日数毎にとり出し、菌の生育度を光電光度計によつて測定した。その結果は第1表の如くである。

この結果より TCA は使用合成培地に於て、 $7.5 \times 10^{-4}\text{M}$ 以上の濃度のときに、明かに大腸菌の生育を抑制するが、 $3.0 \times 10^{-4}\text{M}$ では、その抑制作用は殆ど認められない。尚後培養による大腸菌生育の有無を、肉汁培地を使用して調べた結果によると、TCA の濃度が $23 \times 10^{-4}\text{M}$ 以上では菌の生育が認められなかつた。

ii) 肉汁培地に於ける影響：肉汁培地 (武田ペプトン 10g, ミクニ肉エキス 10g, 食塩 5g, 水 1l) に TCA を加えて、その濃度が $1.5 \times 10^{-3}\text{M}$, $3.0 \times 10^{-3}\text{M}$, $4.5 \times 10^{-3}\text{M}$, $6.0 \times 10^{-3}\text{M}$, $7.5 \times 10^{-3}\text{M}$ になる如くした。之を滅菌試験管に 10cc 宛分注し殺菌後、継代培養した大腸菌を一白金耳接種し、30°C に培養、一定時間毎にとり出し、菌の生育度を光電光度計によつて測定した。その結果は第2表の如くであつて、この結果より肉汁培地の大腸菌生育に対し TCA は合成培地に於ける濃度より更に高濃度に於ても、何等阻

害作用を示さないことが判る。

Table 1. Effect of TCA on the growth of *E. coli* in synthetic medium.

TCA added	Bacterial growth (optical density)				
	Time in days				
	1	2	3	4	5
0	0.50	0.53	0.46	0.53	0.57
3.0×10^{-4} M	0.51	0.51	0.46	0.53	0.57
7.5×10^{-4} M	0.39	0.46	0.46	0.53	0.57
11×10^{-4} M	0.01	0.49	0.49	0.53	0.57
15×10^{-4} M	0	0.26	0.43	0.38	0.40
23×10^{-4} M	0	0	0	0	0
30×10^{-4} M	0	0	0	0	0

Table 2. Effect of TCA on the growth of *E. coli* in broth medium.

TCA added	Bacterial growth (optical density)					
	Time in hours					
	8	12	16	20	24	48
0	0.02	0.09	0.26	0.30	0.46	1.00
1.5×10^{-3} M	0.02	0.13	0.23	0.28	0.27	0.93
3.0×10^{-3} M	0	0.09	0.16	0.26	0.31	0.96
4.5×10^{-3} M	0	0.10	0.24	0.26	0.32	0.93
6.0×10^{-3} M	0	0.07	0.22	0.22	0.32	1.00
7.5×10^{-3} M	0	0.05	0.17	0.23	0.49	0.93

II. 大腸菌の生育に対する硫酸源としての TCA

i) 菌の生育に及ぼす TCA の影響: 実験 I の i に使用した合成培地を用い, 硫酸源として Na_2SO_4 のかわりに TCA を夫々 3.0×10^{-4} M, 7.5×10^{-4} M, 11×10^{-4} M, 15×10^{-4} M, 23×10^{-4} M 及び 30×10^{-4} M になる如く加えた。之を試験管に 10 cc 宛分注し殺菌後, 大腸菌を接種し 30°C に培養, 一定日数毎にとり出し菌の生育度を測定した。その結果は第 3 表の如くであつて, この結果より TCA は低濃度 ($3.0 \sim 11 \times 10^{-4}$ M) で硫酸源として働き, 菌の生育を対照より増進するが, 濃度が増大すると ($15 \sim 30 \times 10^{-4}$ M), かえつて菌の生育を阻害することが判る。尙 TCA を加えない対照に於て, 硫酸源を加えないにも拘らず, 菌

Table 3. Growth of *E. coli* in relation to various concentrations of TCA as sulfur source in synthetic medium.

TCA added	Bacterial growth (optical density)				
	Time in days				
	1	2	3	4	5
0	0.21	0.24	0.23	0.27	0.26
3.0×10^{-4} M	0.47	0.44	0.44	0.43	0.47
7.5×10^{-4} M	0.45	0.42	0.46	0.46	0.47
11×10^{-4} M	0.30	0.41	0.41	0.42	0.44
15×10^{-4} M	0.14	0.25	0.33	0.37	0.39
23×10^{-4} M	0.01	0.20	0.28	0.33	0.33
30×10^{-4} M	0	0.12	0.32	0.31	0.36

の生育が認められるのは、培地に使用した試薬中に硫黄源が微量含有されていた為であろう。

ii) 硫黄源としての含硫化合物と TCA との比較：実験 i の合成培地に硫黄源として Na_2SO_4 , dl-Methionine, l-Cysteine 塩酸塩, l-Cysteine 及び TCA を硫黄として 0.010 mg/cc になる如く加え、之を試験管に 10 cc 宛分注し殺菌後、大腸菌を接種し 30°C に培養、一定日数毎にとり出し菌の生育を調べた。その結果は第 4 表の如くである。この結果より TCA は他の含硫化合物と同程度の菌の生育を維持し得ることが判る。

Table 4. Growth of *E. coli* in various sulfur media in relation to the same sulfur concentration.

Sulfur compound	Bacterial growth (optical density)				
	Time in days				
	1	2	3	4	5
Control (not aaded)	0	0.04	0.15	0.13	0.19
Sodium sulfate	0.37	0.44	0.37	0.43	0.50
dl-Methionine	0.46	0.40	0.38	0.46	0.55
l-Cysteine	0.29	0.43	0.41	0.50	0.49
l-Cysteine	0.34	0.44	0.45	0.70	0.80
TCA	0.46	0.44	0.53	0.61	0.64

Ⅲ. 大腸菌による TCA の脱水素現象

i) 大腸菌の脱水素能：被検菌懸濁液は次の如くして作製した。則ち 24 時間肉汁培地に培養した大腸菌を寒天平板培地に塗抹し、48 時間培養後、菌体を白金耳で掻きとり、0.85% 食塩水に移し、3 回遠心分離して菌体を洗い、更に 0.85% 食塩水を加えて 1/100 稀釈の菌懸濁液を作製し、2 時間通気して被検菌液とした。尙菌液作製に於ける操作は出来る限り低温で処理した。大腸菌による TCA の脱水素測定は Methylene-青法によつて行つた。則ち THUNBERG 管に 0.001 M Methylene-青液 0.25 cc, SÖRENSEN 磷酸緩衝液に溶解した 0.1 M TCA 溶液 2.5 cc, 上記菌液 0.25 cc を加え、滅菌脱気後 37°C の恒温水槽中で Methylene-青の脱色時間を測定した。まづ水素供与体として TCA と dl-Methionine とを比較した結果は第 5 表の如くであつた。

Table 5. Dehydrogenation of TCA by cells of *E. coli*.

Hydrogen donator	Bacterial cells	Reduction time of methylene-blue
No donator	+	4 hrs. +
TCA	-	4 hrs. +
TCA	+	32 mins.
dl-Methionine	+	3 hrs. 20 mins.

Table 6. Effect of heat on the ability of cells of *E. coli* in TCA dehydrogenation.

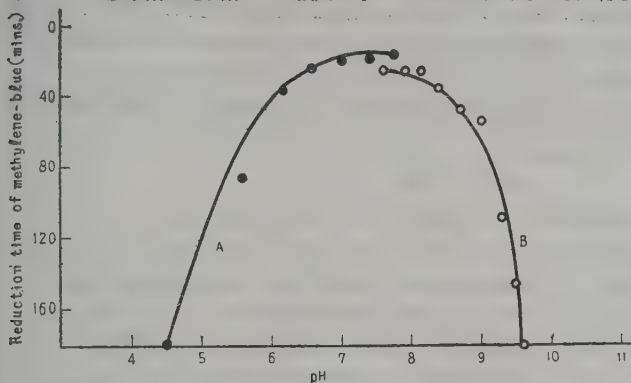
Hydrogen donator	Bacterial cells	Reduction time of methylene-blue
No donator	not heated	3 hrs. +
TCA	not heated	27 mins.
TCA	heated	3 hrs. +

この結果よりして大腸菌による TCA の脱水素は dl-Methionine の脱水素よりも速かに行われ、且つ TCA の脱水素は菌体の介在なしでは行われなことが判る。次に菌液を加熱した場合の TCA 脱水素能を調べた。則ち菌液 2 cc をとり、之を 100°C, 30 分加熱したもの、加熱しないものとの TCA 脱水素能を調べた結果は、第 6 表の如くであつて、この表より大腸菌は加熱により、その TCA 脱水素能を消失することが判る。

ii) TCA 脱水素の至適水素イオン濃度：pH 4.5 より 10.8 までの緩衝液 (SÖRENSEN 磷酸緩衝液 pH 4.5~8.3, ATKINS-

PANTIN 硼酸緩衝液 pH 7.6~10.8) を作製し、THUNBERG 管に各 pH の緩衝液 2 cc を加え、之に 0.1 M

TCA 溶液 0.5 cc, 菌液 0.25 cc, 0.001 M Methylene-青液 0.25 cc を累加し, 減圧脱気後 37°C の恒温水槽中で Methylene-青の脱色時間を測定した。その結果は第1図の如くであつて, この結果より大腸菌による TCA の脱水素至適水素イオン濃度は pH 7.4~8.2 にあることが判る。



A, Sørensen's buffer solution, B, Atkins-Pantin's buffer solution
Fig. 1. Optimum pH of TCA dehydrogenation by cells of *E. coli*.

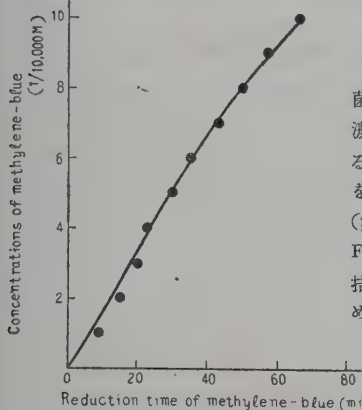


Fig. 2. Rate of dehydrogenation of TCA by cells of *E. coli*.

1.5×10⁻³ M 附近に於て明瞭である故, Formaldehyde の静菌作用が TCA によらないことは明かである。

次に TCA が大腸菌生育に於て硫黄源として利用されるや否やを検討し, まづ硫黄源を含まない合成培地に TCA を種々の濃度に添加した場合, 大腸菌生育曲線が如何に変化するかを調べた (第3表)。その結果によると, TCA は或る量 (15×10⁻⁴ M) 以上に於て菌の生育をかえつて抑制するが, 3.0×10⁻⁴ M 以内に於ては硫黄源として利用されることが判る。従つて COWIE 等の結果より⁶⁾, 硫黄源としての種々の含硫化化合物と TCA とを 0.01 mgS/cc の濃度に於て比較し, TCA が他の含硫化化合物と同程度に大腸菌の硫黄源として利用されることを明かにした (第4表)。このことは Formaldehyde が Cysteine と結合して TCA

iii) TCA の脱水素速度: TCA の脱水素速度を測定するために, 1×10⁻⁴ M より 10×10⁻⁴ M の Methylene-青液を作製し, 之を THUNBERG 管に 0.50 cc 加え, 更に 0.1 M TCA 溶液 0.50 cc, 菌液 0.25 cc に磷酸緩衝液 (pH 7.4) を加えて全量を 5 cc とした。常法に従い Methylene-青の脱色時間を測定した結果は第2図の如くであつて, この結果より TCA の脱水素作用は大腸菌の適応によるものでないことが判る。

考 察

まず BEERSTECHE の云う如く, TCA が合成培地に於ける大腸菌の生育を抑制するや否やを検討し, TCA が 7.5×10⁻⁴ M以上の濃度に於て菌の生育を明瞭に抑制することを確めた (第1表)。然るに肉汁培地に於ては, 合成培地に使用した濃度の倍量以上の TCA を加えても, 大腸菌の生育抑制作用を認めることが出来なかつた (第2表)。このことは TCA が水溶液中に於て僅かに Cysteine と Formaldehyde とに解離し, 合成培地中には解離 Formaldehyde に拮抗する物質が存在せず, 肉汁培地中にはかかる物質が存在するためであろう。いま肉汁培地に於ける Formaldehyde の静菌作用が, 培地中の Cysteine 又は菌体による生成 Cysteine と Formaldehyde の反応生成物である TCA によるものとするれば, 静菌作用が明瞭に認められる使用 Formaldehyde と

を形成し、ために大腸菌の Cysteine 代謝過程を阻害し、菌の生育を抑制する可能性を減ずるものである。以上の結果により、TCA は硫黄源として大腸菌に利用されることが判つたので、如何なる形式によつて利用されるかを調べ、TCA が脱水素されることを明かにした(第5表)。更にこの脱水素現象が菌体の加熱により消失し(第6表)、その至適 pH は7.4~8.2 であり(第1図)、且つ大腸菌の適応によらないことを確めた(第2図)。従つて TCA 脱水素現象は所謂構成酵素によることが明かである。果してこの現象が TCA 脱水素酵素とも云ふべき、新しい酵素によるものであるかに就ては、追つて報告する予定である。

終りに臨み御指導並に御助言を賜つた右田正男博士、鉄本総吾博士及び天野慶之博士に深謝の意を表する。

文 献

- 1) 山田：日水誌, 17, 161 (1951).
- 2) 山田：日水誌, 18, 220 (1952).
- 3) LAMPEN, J. O., JONES, M. J. & PERKINS, A. B. : *Arch. Biochem.*, 13, 33 (1947).
- 4) LAMPEN, J. O. & JONES, M. J. : *Arch. Biochem.*, 13, 47 (1947).
- 5) LAMPEN, J. O., RUEPKE, R. R. & JONES, M. J. : *Arch. Biochem.*, 13, 55 (1947).
- 6) COWIE, D. B., BOLTON, E. T. & SANDS, M. K. : *J. Bact.*, 60, 233 (1950).
- 7) COWIE, D. B., BOLTON, E. T. & SANDS, M. J. : *J. Bact.*, 62, 63 (1951).
- 8) HOROWITZ, N. H. : *J. Biol. Chem.*, 171, 255 (1947).
- 9) SIMMONDS, S. : *J. Biol. Chem.*, 174, 717 (1948).
- 10) BEERSTECHER, E., JR. : *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 73, 200 (1950).

底曳網の模型實驗

野村正恒・安井達夫

(東海区水産研究所・東北海区水産研究所)

Model Experiments on Trawl Nets of Various Types

Masatsune NOMURA and Tatsuo YASUI

To obtain relationship between the resistance and towing speed of trawl-nets and to observe the deformation of the nets under towing, tank experiments were carried out on the following five types of trawl-nets:— 1) Ordinary otter trawl, 2) Danish seine which is commonly used in the north-eastern area of Japanese waters, 3) Two-boats type trawl generally operated in the East China Sea by Japanese fishermen, 4) Japanese type small sized trawl operated by manual power, 5) Japanese type small otter trawl.

Each model was so constructed as to satisfy Tauti's law of comparison for fishing nets (1934). The experimental arrangement is shown in Fig. 1; the resistance of nets is recorded on a dynamometer. To examine the deformation of the net under towing, plan and side views of the nets were photographed. Some of the photographs thus taken are illustrated in Fig. 2. Each model was tested at different distances between the spreaders as given in Table 1.

When a net is towed, it tends to take a form of the minimum resistance under the towing condition. Consequently the front of the ceiling net (square) or head rope gets lowered to nearly a constant height when the towing speed is increased over a certain velocity. On the other hand, the lifting force on the ceiling net pulls up the ground rope, which, therefore, leaves the sea bed when towed at a certain speed. The height of the head rope, as well as the ground rope, from the sea bed depends on the towing speed. The relationship between the heights of these ropes and the towing speed was obtained by the model experiments. The results are shown in Fig. 3. in which the values of height and speed correspond to actual nets. (Fig. 3)

For efficient fishing of breans, ccds or sharks, it is essential to keep the front of the ceiling net as high as possible. The following investigation was worked out in this connection:— The angle θ and the height h in Fig. 4. were measured on the photographs of the side-view of the net and the relationship between $(\theta_0 - \theta)/\theta_0$ and $(h_0 - h)/h_0$ was plotted on Fig. 5, where θ_0 and h_0 are the values of θ and h at $v=0$ respectively. It may be noted on the figure that the relation can be expressed by $(\theta_0 - \theta)/\theta_0 = c(h_0 - h)/h_0$ and that, if we put $g =$ the length of the spreader, the larger the value of g/h_0 , the larger the value of c .

Resistance of the nets against towing is shown in Fig. 6. and 7. In the figures curves of broken line represent the total resistance including the frictional resistance of the nets on the

sea bed. Deducting the frictional resistance on the sea bed, pure hydraulic resistance r is represented by curves of full line. The hydraulic resistance r can be expressed by $r \propto v^n$, where n is smaller than 2 owing to the deformation of net or due to the decrease in the height of the headrope as the net is towed. Thus if we put $r = k_1 v^2$, k_1 is a function of h . The relation between k_1 , or r/v^2 , and h is given in Table 4. and Fig. 8. It is revealed in the figure that r has nearly a linear relation with h .

§ 1. 東北海区水産研究所、猿田・安井・渡辺・三河¹⁾は、さきに146呎のトロール網、東北海区で使用される1艘曳、以西海区で使用される2艘曳、手繰網及び板曳網の5種類の模型網^{*}を使って曳行速度と抵抗との関係を実験しているが、それらの模型網を使って、今回はそれより稍と詳細な実験を行った。曳行網及び模型網の構造並びに寸法は東北海区水産研究所報告第1号に記載されているので此処では之を省略する。

§ 2. 実験は東海区水産研究所の実験水槽で行った。曳網装置は第1図に示す様にトラックに曳かれる案内台A車があつて、この上の3個のプーレー R_1, R_2, R_3 を通して図のように曳綱がとりつけられ、その先端は抵抗自記測定器の棒の先端に水平にむすびつけられている。かくして模型網を曳行する時は、自動的に曳綱にかゝつた模型網の全抵抗と曳行速度が記録される。プーレーを通る曳綱には1号綿糸を用い、曳綱自身の抵抗をなるべく少くした。 R_1 と R_2 との間の距離は任意に変え得られるからこれを変えることにより、

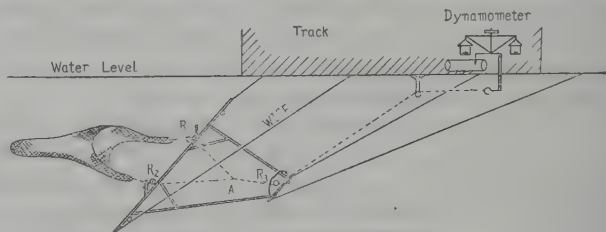


Fig. 1. 曳網の抵抗実験装置

Apparatus used for the experiment.

A: 案内台車 Spreader-guide for keeping the spreaders at a constant distance.

R_1, R_2, R_3 : プーレー Pulley.

第1表に示す様に寸木間隔を色々に変えて実験を行った。かくして種々の流速における曳綱にかゝる抵抗を測定すると同時に第2図に示す様に網の形を真上及び真横から写真撮影を行った。

Table 1. Kind of nets and the distance between spreaders under experiment.

網の種類と寸木の間隔

Kind of Nets 網の種類	Scale of model to actual net Scale の比	Distance between spreaders 寸木間隔	
Otter trawl トロール網	1/30	23meters (A)	36meters (A')
Danish seine 1艘曳網	"	24 " (B)	39 " (B')
Two boats type trawl 2艘曳網	"	27 " (C)	41 " (C')
Japanese type hand operated small trawl 手繰網	1/20	13 " (D)	19 " (D')
Japanese type small otter trawl 板曳網	"	7.5 " (E)	

§ 3. 第1表に示した9通りの曳網における実験及び写真撮影の結果から曳行速度と曳網の高さとの関係、流速が次第に速くなつて、遂に網が浮上をはじめるときの流速及びそれ以後のグランドロー

* 模型網は全て田内博士の漁網の比較法則に基づいて、東北水研の渡辺光男・三河正男・橋本良平・佐藤喬三・安井達夫の諸氏の製作になるものである。

ブの浮上の高さを経て実物網の寸法にひき直して第3図に、又天井網が一定の高さに近づく時の流速及びその時の天井網の高さを同図から読みとつて第2表に示した。こゝで天井網の高さは中心線上に於けるヘッドロープとグラウンドロープとの間の垂直距離、浮上の高さとは水底と網口に於けるグラウンドロープとの間の垂直距離を云う。

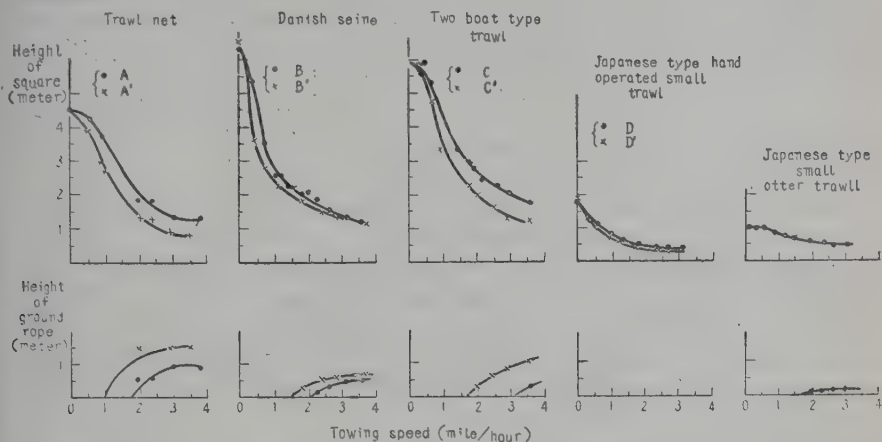


Fig. 3. 曳行速度と高さとの関係

Relationship between height of head rope and towing speed.

Table 2. 浮上の流速と網の最低の高さ

Effect of towing speed on ground rope and height of head rope.

Type of net 網の種類	Dist. between spreaders 手木間隔	Towing speed when the ground rope leaves the bottom 網の浮上を始める流速	Minimum height of head rope depressed by towing speed 天井網の高さが一定になる速度 及びその高さ Speed Height
otter trawl トロール網	36meters	1 mile/hour	3.0 mile/hour 0.8meter
	23	1.8	3.0 1.4
Danish seine 1艘曳網	39	1.5	4.0 1.0
	24	2.1	4.0 1.0
Two boats type trawl 2艘曳網	41	1.8	4.0 1.2
	27	3.1	4.0 1.6
Japanese type hand operated small trawl 手繰網	19	浮上セズ*	2.0 0.3
	13	浮上セズ*	2.0 0.4
Japanese type small otter trawl 板曳網	7.6	1.6	2.6 0.5

* Not left the bottom

曳網は一般に流速が速くなつてその抵抗が増加してくるとなるべく少い抵抗を受ける様にその形を変化するように見える。即ち袖網等にかかる抵抗の為天井網は低下させられるが、一方天井網等にかかる揚力が作用

して網全体を持ち上げようとする力が働き、これらの力のバランスで網はその形をとっている。従つて網が沈み上るか沈めか、天井網の低下が極だしいか甚だしくないか等は網の仕立特に袖及び翼の長さ、天井網の広さ、網目の大小等に依ることが大きい。

図に見る様にトロール、1艘曳、2艘曳の天井網の高さは曳行速度が2~3 哩/時までは速度が増加と共に急激に低下して行くが、2~3 哩/時以後からその低下は次第に少なくなり、或る一定の高さに達して付いて来るものである。手繰は1 哩/時位までに曳速が高さの低下が附いている。然るに板曳だけは他の網に見られるような天井網の急激な低下は見られない。各網の静止時の天井網の高さと、漁網が完全に浸水中で曳行の曳行速度、即ち1 艘曳 3~4 哩/時、1 艘曳 0.7~1 哩/時、2 艘曳 2~3 哩/時、手繰 0.5~1 哩/時、板曳 1.5~2 哩/時における天井網の高さとをこの実験から推定して比較すると、トロールでは 4.5m と 1~1.5m、1 艘曳では 6.3m と 2.5m、2 艘曳では 6m と 1.7~2.5m、手繰では 1.8m と 1m、板曳では 1m と 0.8m となり、板曳を除いた他の網はかなりの違いがある。従つて曳網中の網の高さを高めようとして網の構造を考えると、いたずらに静止の時の天井網の高さを高めても意味のないことが分る。

実際に曳網の効率には水平的な幅と垂直的な高さとの二要素からなり、漁獲魚種の生態の相違によつて之等二要素の比重を異にする。タコ、サメなどに類は深度から数分の高さを以て休息すると考えられるので、之等を目的とする底曳網の効率をよくするためには、網口の高さを高く保つことが望ましい。そこで網が受ける流れの抵抗の分力を有効に仿かせて、網が十分に上方へ曳行するような設計を見出す一つの目安として次のような試みを行つた。即ち第4図に示すように、網が十分拡がつて且つ曳行されない静止の場合の天井網の高さを h_0 、曳行速度 v におけるそれを h とし、速度 v における天井網の高さの減少率を $(h_0-h)/h_0$ とする。又網を側面から投影した場合の浮子網の傾と天井網の頂点を通る水平線との間の静止の場合の角を θ_0 、曳行速度 v のときのそれを θ とし、 θ の減少率 $(\theta_0-\theta)/\theta_0$ を求める。前の9通りの実験について $(h_0-h)/h_0$ と $(\theta_0-\theta)/\theta_0$ を plot して第5図を得た。

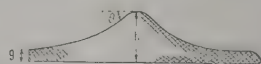


Fig. 4. 曳網の側面図
Diagram of a net from side-view.
h: 天井網高さ Height of head rope
g: 手木の長さ Length of spreader

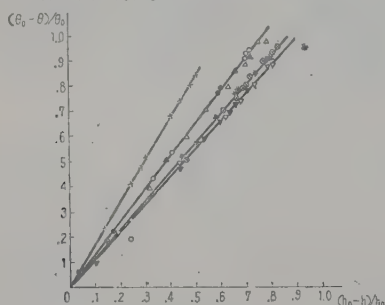


Fig. 5. $(h_0-h)/h_0$ と $(\theta_0-\theta)/\theta_0$ との関係
Relationship between $(h_0-h)/h_0$ and $(\theta_0-\theta)/\theta_0$.

板曳は θ の減少率に対して h の減少率が一番小さく、トロール、手繰、1 艘曳が之に次ぎ2 艘曳が一番大きい。手木の長さを g として、 g/h_0 の値を計算すると板曳、トロール、手繰、1 艘曳、2 艘曳の順に 0.4, 0.23, 0.21, 0.14, 0.103 となり、この値の大きい程 h の減少率は小さくなつていく。即ち手木の長い程網の高さは高く保たれることになる。

Henry wood 等が 112.1 のトロール網の形状を echosounder で測定した結果によると²⁾、曳航速度や抵

抗板の開きの実際の記録はないが、曳航中の網の最高の高さは 5~6 ft であったと述べている。曳行速度を 2~3 哩/時として、我々の行つた 146 ft のトロールの模倣実験について見ると第 3 図より手木間隔 230 流速 2 哩での天井網の高さは 6.5 ft, 2.5 哩で 5.3 ft であった。

同じ網では、天井の高さは手木間隔の広い方が狭い方に比べて常に低い。又網が浮上し始めるときの曳行速度は手木間隔の広い方が狭い方より小さい。1 艘曳と 2 艘曳では手木間隔の違いによる天井網の高さの違いはトロール、2 艘曳に較べあまりない。この事は網の浮上の曲線を見てもうなづける。

次に記録された 9 通りの曳網の抵抗を整理し、総て曳網網の値に換算して、曳行速度 v 哩/時、抵抗 r 觔との関係を第 6 図及び第 7 図に示す。

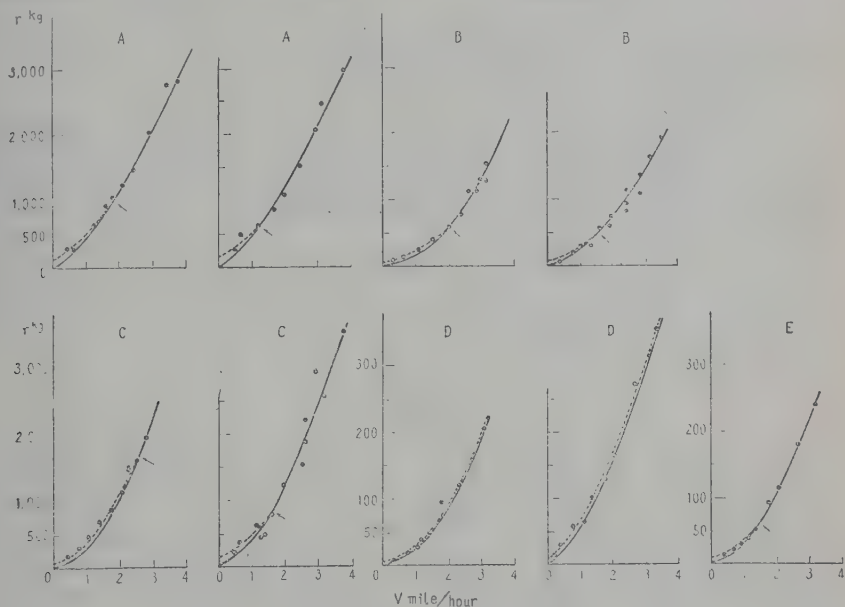


Fig. 6. 流速 v と抵抗 R との関係
Relationship between towing speed v and the resistance R .

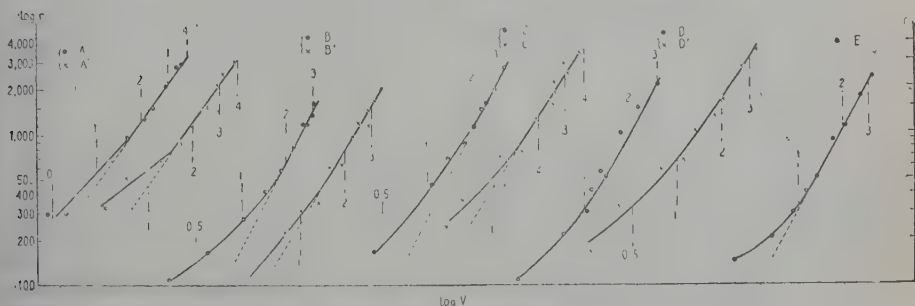


Fig. 7. 流速 v と抵抗 R の対数グラフ
Relationship between $\log R$ and $\log v$.

対数グラフに書いた第7図を見ると、手繰を除いては網がはじめて浮上をはじめる速さより流速の速いところでは今までの底曳網の模型実験と同じように両者の関係は直線を示すが、それより以前の流速の遅いところでは曲線を示している。即ち網が未だ浮上しない間では、曳網にかかる網の全抵抗には網のみの抵抗の外に網と底面との摩擦抵抗とが含まれる為と考えられる。今第7図にあつて直線の部分を延長して縦軸と交る点の読み込み摩擦抵抗を除いた曳網のみの抵抗値と考え、第6図にはその値を曲線(実線)で示してある。これは $v=0, r=0$ の原点を通る。第6図には同時に実際に曳網にかゝつた全抵抗を曲線(点線)で示した。手繰のみの摩擦抵抗 $c=6\text{kg}$ (手木間隔 13m), $c=8\text{kg}$ (手木間隔 19m) を差し引いた値を以て曳網のみの抵抗とした。第7図に於ける直線部分では

$$r = kv^n$$

なる式が成り立つから、この v にかかる指数 n の値を第3表に示した。

Table 3. n の値
Value of n .

Type of net 網の種類	Dist. between spreaders 手木間隔	Value of n n の値
Otter trawl トロール網	36	1.35
	23	1.4
Danish seine 1艘曳網	39	1.58
	24	1.85
Two boats type trawl 2艘曳網	41	1.75
	27	1.85
Japanese type hand operated small trawl 手繰網	19	1.55
	13	1.99
Japanese type small otter trawl 板曳網	7.6	1.86

3.5 哩/時における r の値、之より計算した k_i の値及び天井網の高さ h を第4表及び第8図に示した。

第8図で分る様に $k_i \left(= \frac{R}{v^2} \right)$ と h とはほぼ直線関係を示すようである。

前にも述べたようにある曳行速度に於ける曳網は天井網を低下させようとする力と網全体を持ち上げようとする力及びその他の之等に無関係な力等とのバランスに於て安定を保ち、その時の天井網の高さを維持しているので、網の抵抗 k_i は高さ h の或る函数であることは想像に難くない。而してこの関係がほぼ直線関係を示すこと及び手木間隔の広い方が狭い方に比して h 軸に対する傾斜が大きいことなどの点については今後尙く検討したいと思ふ。

今網のみの抵抗 r を

$$r = k_i v^2$$

とおく。網の形が流速によつて全然変らなければ k_i の値はほぼ一定を示すが、曳網にあつては k_i は v が増加すれば当然減少する。第7図及び第3図から $v=0.8, 1, 1.5, 2, 2.5, 3$,

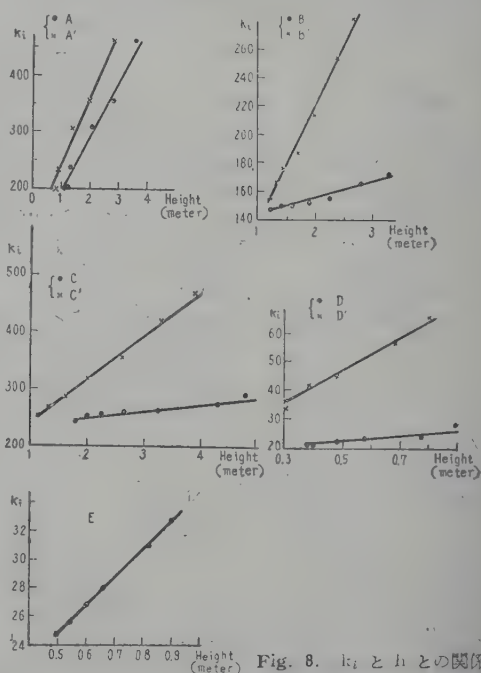


Fig. 8. k_i と h との関係
Relationship between k_i and h .

Table 4. Values of k_4 and h .

Type of net	Otter trawl トロール網						Danish seine 1艘曳網					
	23meters			36			24			39		
Dist. between spreaders 手木間隔												
Towing speed 曳行速度 v	(kg) r	k_4	(m) h	(kg) r	k_4	(m) h	(kg) r	k_4	(m) h	(kg) r	k_4	(m) h
0.8 mile/hr.	—	—	—	—	—	—	110	172	3.3	180	282	2.7
1.0 "	460	460	3.6	460	460	2.8	165	165	2.8	255	255	2.4
1.5 "	800	355	2.8	800	355	2.0	350	155	2.25	480	214	2.0
2.0 "	1220	305	2.05	1220	305	1.4	610	152	1.9	750	187	1.7
2.5 "	—	—	—	—	—	—	940	150	1.6	1100	176	1.45
3.0 "	2130	236	1.32	2100	233	0.9	1350	150	1.4	1490	166	1.3
3.5 "	—	—	—	—	—	—	1800	147	—	1900	155	1.2
4.0 "	3200	200	1.23	3120	195	0.8	—	—	—	—	—	—

Type of net	Two boats type trawl 2艘曳網						Japanese type hand operated small trawl 手繰網						Japanese type small otter trawl 板曳網	
	27			41			13			19			7.6	
Dist. between spreaders 手木間隔														
Towing speed 曳行速度 v	(kg) r	k_4	(m) h	(kg) r	k_4	(m) h	(kg) r	k_4	(m) h	(kg) r	k_4	(m) h	(kg) r	(m) h
0.8 mile/hr.	185	289	4.8	300	470	3.9	18	28	0.9	42	66	0.8	21	32.8
1.0 "	275	275	4.3	420	420	3.3	24	24	0.78	57	57	0.68	31	31
1.5 "	590	262	3.25	800	356	2.6	52	23	0.58	102	45	0.48	63	28
2.0 "	1050	260	2.65	1270	318	2.0	90	22	0.48	168	42	0.38	107	26
2.5 "	1600	236	2.25	1800	288	1.6	136	21.6	0.4	224	36	0.30	160	25
3.0 "	2250	250	2.0	2420	268	1.3	194	21.50	0.38	304	33	0.30	220	24
3.5 "	3000	244	1.78	3100	253	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—
4.0 "	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

終りに臨み、終始熱心に御指導を賜った東海区水研の宮本秀明先生、貴重な御忠言と御指導を賜った源生一太郎所長、原稿の御校閲を賜った高山重嶺部長並びに論文発表に際し御重慶を賜った東北水研猿田達雄技官の諸氏に対し深甚の謝意を表する。

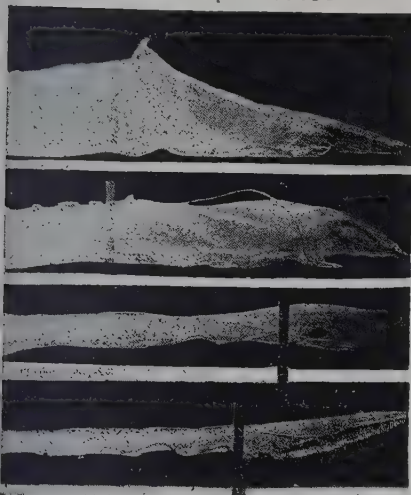
文 献

- 1) 猿田達雄・安井達夫・渡辺光男・三河正男：東北海区水産研究所研究報告，1（1952）
- 2) H. Wood and B. B. Parrish: "Echo-Sounding Experiments on Fising Gear in Action", Journ. du Conseil, XVII, 1, 25-36.

Trawl net

Dist. of spreaders 23 m

Dist. of spreaders 36 m



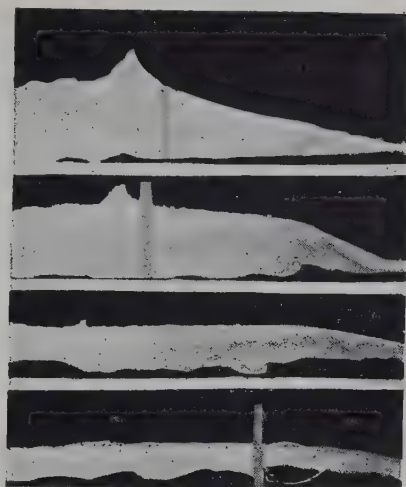
V
mile

0

1.0

2.0

3.0



Danish sein

Dist. of spreaders 24 m

Dist. of spreaders 39 m



0

0.7

1.5

2.5

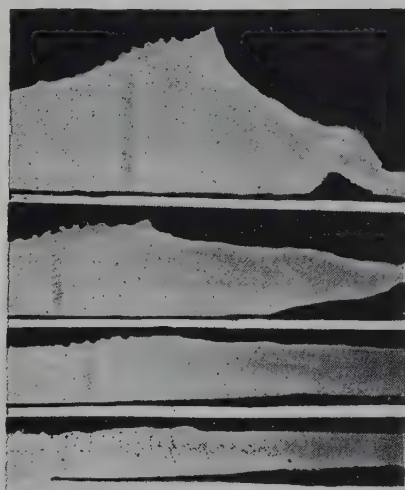


Fig. 2 の 1. 模型網の真横からの写真撮影
Side view of the nets (photo. by authors)

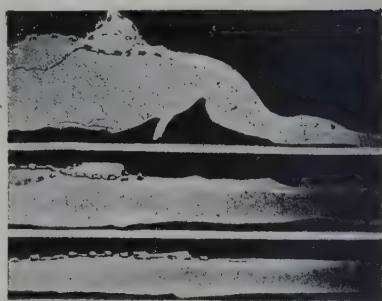
Two-boat type trawl

Dist. of spreaders 27 m

Dist. of spreaders 41 m



V
mile
0.7
1.8
3.5



Japanese type hand-operated small trawl

Dist. of spreaders 13 m

Dist. of spreaders 19 m

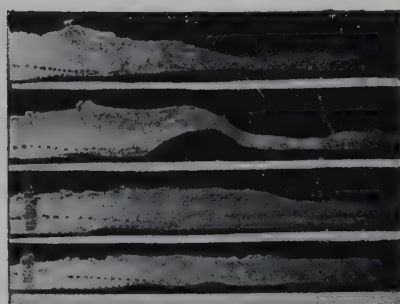


0
0.5
0.9
1.8



Japanese type small otter trawl

Dist. of spreaders 7.5 m



0
0.5
1.0
1.8

Fig. 2の2. 模型網の真横からの写真撮影
Side view of the nets (photo. by authors)

商用周波交流による電気スクリーンの性能について

橋 本 鶴 夫

(東海区水産研究所)

An Experiment on the Performance of an Electric Fish Screen

Tsuruo HASHIMOTO

To obtain necessary data for designing an electric fish screen more efficient than those tested previously, effect of electric current on fish has been studied along with field tests on the performance of an experimental screen.

1) Effect of electric current of fish:- Electric potential gradient to which fish would react was measured when the current ran in parallel or came at right angles with the body of fish. Critical potential gradient to paralyze a fish was also investigated. The results of the experiments are given in Table 1 and Figure 3.

2) Field test on the performance of an experimental screen:- From a practical point of view a vertical grid type of electric screen was employed to supply an alternating current of 50 or 60 cycles respectively. The screen, as illustrated in Figure 1, consisted of a series of vertical grids of copper wire hung from the feeders spanned across a stream leading to a fish farm. It was arranged in accordance with Tauti's theories (1932) so that distribution of the electric potential in the fields between the consecutive grids or electrodes was intensified just as the fish swam ahead by adjusting distance between the poles or using different voltage of the current.

Two sets of the screen were installed across the water way, dividing it into three sections A, B and C, as illustrated in Figure 4. A net made of wire or thread to be placed at the ends of the section will serve to keep the fish inside. Keep a similar net between the sections until the fish get calm down in the section B, and when counting the fish fled into sections A and C.

Release a certain number of fish in section B, then start the operation to observe effect of the electric current upon behaviors of the fish, taking the net partitions out of the water.

Because of difficulty in counting the number of fish driven back by the screen, the screening efficiency was expressed in a ratio computed as

$$\frac{N - N_f - N_e}{N}$$

where N represents the number of fish, N_f the number of fish fled through the screen, and N_e the fish electrocuted. Table 2 indicates the results thus obtained with detail of the experimental conditions.

Since the potential gradient was distributed as shown in Figure 2, the fish, when they swam in group, would turn back just before reaching the first grid or the second. Even when happened to pass through the first, they would soon come back and remain swimming about in

a safe area of B where little or no electric potential gradient existed. However, when a fish swam independently from the group, it often rushed into the fields inside of the grids to be benumbed, or in the worst, electrocuted. Small sized fish or youngs, especially those reared in a hatchery, were found difficult to be screened away by the electric current.

川, 水路等の水中に, 電流を通じて魚群の進行を阻止する電気スクリーンについては岡田¹⁾ 田内²⁾ 檜山³⁾ 黒木⁴⁾ 栗屋⁵⁾ 等によつて電流が魚に及ぼす作用, 電流の種類による作用の差異, 電極の型式, 電力の節約, 阻止率等基礎的な研究が発表せられている。

この電気スクリーンを実際に発電所取入口に設置したものは数箇所あるがその多くは効果未確認のまま現在ほとんど取去られておりその効果は未だ不明の現状にあるので, 筆者は前記諸氏の研究結果を参考とし電気スクリーン実用化の目的をもつて電気スクリーンの構造上の問題, 魚が感電するに要する電圧, 阻止効果等について実験を行つた。

電流の種類については商用周波交流と衝撃波が考えられるが後者は前者に比して電力は少くてもが衝撃波発生装置を必要とし設備費取扱等の点から現在では前者を適当と認め 50 及び 60 サイクル交流を使用した。

I 電気スクリーンの構造

水中に電流を流すための電極の形状, 配置は種々考えられるが水路等において魚の進行を阻止するための電気スクリーンの必要条件である 1. 水流の抵抗が少いこと, 2. 魚の進行方向へ向つて電場の強さを次第に強くすること, 3. 流下物による障害に耐え得ること, 4. 構造簡單で維持が容易であること等から堅線型を適当と認めこの型のものを使用し実験した。阻止効果実験を行つた水路, 池等の大きさによりスクリーンの寸法は異なるが構造は同じで第1図に示すように水路或は池を横切り母線 a を張りこの母線から下端に鉋

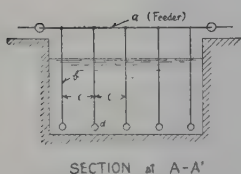
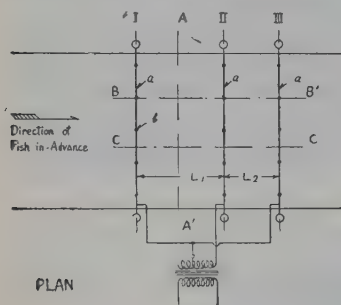


Fig. 1. Arrangement of electric Screen.

d を付けた堅線 b を一定間隔 c に数本下げた電極 I, II, III 等を必要に応じて数列並べた。各区間 I—II, II—III, III—IV 等の電場の強さは電極間隔 L_1, L_2 等を変え或は各対の電極に加える電圧を変えて魚の進入方向に向つて次第に強くなるようにした。

電極として水中にある堅線の面積が水路の横断面積に比して, 極めて小さいので電場内における電流密度の分布は複雑であるが, 大体第2図のような分布を示す。図中実線は第1図 B, B' 線上すなわち相対する堅線を結ぶ線上, 点線は C, C' 線上すなわち上記の間の線上の各部分でいずれもこれらの線の方に測つた 1 cm 当りの電位差を示すもので, 堅線の近くは電位差の高低がはなはだしいが電極の中間部は堅線間隔 C が 0.75 L 以下であるならば B, B' 線上も C, C' 線上もほとんど差

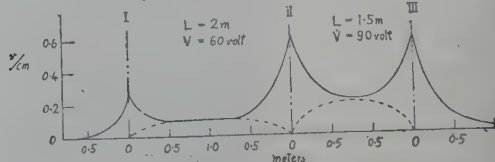


Fig. 2. Distribution of Potential Gradient.

がなく、この部分の強さは壁線の太さ、間隔、水の電気伝導度等に関係するものであるが実用範囲では大体極間隔 L 、それに加えた電圧 V に対し $0.3 \sim 0.4 V/L$ 程度である。

電極間隔 L は大き過ぎれば電力消費が大となり、小さ過ぎれば魚が突破するおそれがあり、魚の体長、進入する速さ、流速、方向等によつて 適当に選ばなければならないが実験の範囲では大体魚体長の $10 \sim 20$ 倍程度が適当と認められた。

II 魚が感電するに要する電圧

供試魚が水中を自由に泳ぎ廻れる大きさの木製及びコンクリート製ふ化槽、セルロイド製長方形の水槽等の両端に電極板を置き、水槽中に魚を1尾ずつ入れ、魚体が電流の方向と同一方向をとつたとき及び電流の方向と直角となつたときに電流を通じ魚が感電して動作を表わす最低の極間電圧を読み、これから 1 cm 当りの電圧 volt/cm を算出しこれを魚が感電するに要する電圧とした。ふ化槽の場合は槽体の電気伝導度が大きく電極近くと中間部では電流密度が異なるのであらかじめその減衰割合を実測して置き補正した。

麻ひさせるに要する電圧は麻ひするまで電圧を高くすると魚は急激な運動をするので魚体と電流との並行、直角、麻ひの判定が困難となりはつきりした値がでない。なお実験中の水温、水の電気伝導度はコイ、フナ、ウグイ、オイカワは $18 \sim 23^\circ\text{C}$ $8.4 \sim 10.5 \times 10^{-5} \text{ mho}$ ニジマスは 12°C $8 \times 10^{-5} \text{ mho}$ 内外であつた。

実験の結果は第1表及び第3図に示すように、1. コイ、フナ、ウグイ、オイカワの成魚については魚種

Table 1. Effect of Electric Current (A. C) on fish.

Species	Body Length cm	Potential Gradient volt/cm		
		First sign of electric shock		Paralyzing
		Parallel with the Current	Across the Current	
Carp	19.0	0.042	0.096	
	17.0	0.055	0.112	
	14.5	0.047	0.083	
	13.2	0.056	0.102	
	13.0	0.047	0.142	
	12.5	0.046	0.084	
	12.5	0.060	0.119	
	12.0	0.057	0.113	
	11.0	0.045	0.145	
	11.0	0.036	0.081	
	10.5	0.045	0.109	
	10.5	0.045	0.125	
	10.5	0.065	0.131	
	9.0	0.056	0.122	
	9.0	0.057	0.162	
	8.5	0.052	0.132	
	8.5	0.056	0.141	
	7.5	0.065	0.151	
	2.00	0.027	0.062	
	19.5	0.032	0.072	
	19.5	0.032	0.082	
	18.5	0.037	0.082	

Crucian carp	13.5	0.032	0.072	
	11.5	0.042	0.122	
	11.5	0.057	0.116	
	11.0	0.055	0.150	0.500
	10.5	0.066	0.150	
	10.2	0.063	0.184	
	10.0	0.063	0.234	0.667
	8.5	0.063	0.155	
	8.0	0.065	0.174	
	8.0	0.057	0.169	
	7.7	0.072	0.117	
	7.5	0.067	0.200	0.583
	7.5	0.061	0.200	0.933
	7.3	0.064	0.157	
	6.5	0.055	0.147	0.866
	4.2	0.080	0.234	0.666
Common dace (Tribolodon hakuensis)	22.0	0.037	0.085	
	20.5	0.037	0.077	
	20.5	0.043	0.133	0.234
	20.0	0.039	0.083	
	19.0	0.037	0.094	
	19.0	0.043	0.100	0.334
	18.0	0.047	0.115	
	18.0	0.037	0.110	0.234
	16.8	0.037	0.094	
	16.0	0.050	0.130	0.266
	14.5	0.050	0.100	0.284
	13.5	0.041	0.095	
	12.0	0.047	0.164	
	12.0	0.047	0.145	
	11.5	0.048	0.137	
	11.0	0.048	0.120	
	7.0	0.070	0.234	0.530
	6.5	0.083	0.234	0.600
	6.5	0.077	0.300	0.500
	6.0	0.073	0.216	0.500
Minnow (Zacco platypus)	9.0	0.063	0.158	0.367
	8.0	0.062	0.178	0.400
	7.5	0.063	0.150	0.400
	7.5	0.057	0.150	0.337
	7.0	0.047	0.147	0.600
	6.5	0.050	0.150	0.333
	3.4	0.167	0.433	1.100

Young carp	3.2	0.127	0.500	1.270
	3.0	0.150	0.566	1.270
	3.0	0.143	0.600	1.270
	3.0	0.147	0.670	1.130
	3.0	0.153	0.630	1.333
	2.8	0.137	0.670	1.130
	2.8	0.124	0.600	1.130
	2.8	0.157	0.633	1.100
	2.6	0.180	0.634	1.330
Rainbow	16.0	0.013	0.045	0.108
	15.5	0.013	0.050	0.108
	14.5	0.017	0.054	0.200
	12.5	0.019		
Trout	10.5	0.013	0.050	
	9.0	0.025		
	9.0	0.016	0.068	0.109
	8.5	0.023	0.057	
	8.5	0.016		
	8.5	0.014	0.045	0.144

による感電電圧は大差なく 2. 同一魚種の成魚については小形のものは大形のものに比し幾分感じが鈍く 3. 同一魚種でも成魚と稚魚とではコイの例にみられるように感度の差は著しくソカサギのふ化後一週間位のものでは 1 volt/cm 以上の強さでないと感じない 4. 魚体が電流と直角の場合は並行の場合に比し 2~3 倍の電圧がないと感じない。このことは電流と魚体が並行の位置で相当強く感じてでも方向を転ずると感じなくなることを意味する。5. 最低感電電圧の 7~8 倍の電圧を受けると数秒の苦悶の後けいれんを起しついに呼吸を停止するが数分以内に電流を断つと回復し容易に死ぬことはない。

Ⅲ 阻止効果

電気スクリーンの実用化が目的であるので阻止効果の実験は出来得れば実際にそれを必要とする川、水路等で行うことが望ましいのであるが場所の選定、効果の判定、費用等種々困難な事情があり止むを得ず養魚池及び養魚池用水路に小規模の実験用電気スクリーンを設置し主として養魚池に飼育してあつた魚を使用して実験を行つた。

コイ、フナ、ウグイ、アユについては淡水区水産研究所上田支所の水路を第 4 図のように金網で仕切つて三区区分し上、水流に各一組の電気スクリーンを掛け、中央 B 部に供試魚を放ち電気スクリーンに電流を通じ仕切網 b' を取り除き B 部の魚が電場を通過して A 或は C 部に進入した数を調べ、B 部に残つたものは A 或は C への進行を阻止されたものとして全供試魚数に対する割合をもつて阻止率とした。

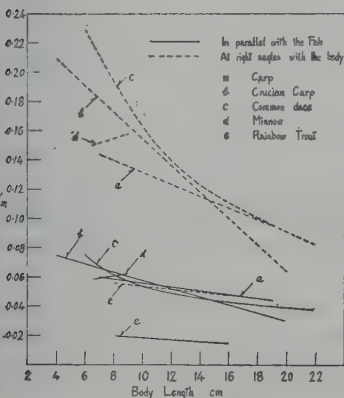


Fig. Potential Gradient for Electric Shock.

電流を通さないときは幾つかの群をなして A, B, C 間を往復しており、水の清濁によつて多少差はあるが C 部が他より幾分か深くなつていたのでここへ多く集まる傾

向がある。電流を通すと群をなしているものは大体スクリーンの第Ⅰ極の手前（僅かに感電する程度）で方向転換して引返すが第Ⅰ極を通過することがあつても第Ⅰ、Ⅱ極間で感電し直ちに引返し数回これを繰返すが容易に強い電場の方へは進入しない。しかし単独で来るもの或は何か外部からの刺激に驚いて急速な行動

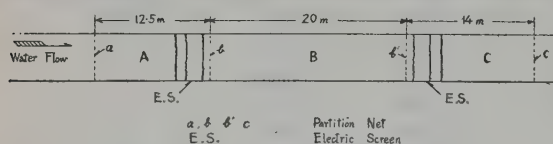


Fig. 4. Arrangement for Field Test.

で来るものは電場内に進入するものも多く、ここで強く感電して戻るものもあるが、方向を失つて旋回しつつより強い第Ⅱ、Ⅲ極の方へ進み、ついにスクリーンを通過してしまうものもある。この際魚体が直接電極柄

線に触れるか或は電場が強過ぎるとまひして行動の自由を失いこの状態が永く続くついに死ぬが若し水浴のために押流され電場外へ出ると間もなく回復する。

実験の結果を第 2 表に示す。No. 1~8 は第 4 図に示した水路で行つたもので水深 20~30 cm 流速 10 cm/sec 内外で上流より下流の方が幾らか深くなっている。水路の巾が狭く水深も浅いので屋間は人の気配で魚が不自然な行動をとりがちなので実験は何れも夕刻から通電し、翌朝 b, b' を仕切り A 或は C にある魚の数を調べた。従つて表中の阻止率は通電時間中にスクリーンを通過せずして B に残つていたものについてである。奇数番号のものはその供試魚について始めて通電実験を行つたもので偶数番号は第一回通電実験後十数時間通電しないで置き再度通電実験を行つたもので前者に比し後者の阻止率が概して良く、死んだ数も少いのは魚が感電するような好ましくない場所を覚えていたためと思われる。No. 8 についてはその後引続き五日間通電したままにして置き、毎日通過魚の有無を調べたがアユ以外はその後スクリーンを通過したものはほとんどなく、かえつて C のものが B へ戻り数尾が電場内で死んだ。アユは二日目大部分のものが電極線に触れて死に、最後に A に 1 尾残つたのみであるがアユの阻止率がこのように悪かつたのは川から捕つてすぐ狭い水路に入れたので環境の急変、泳ぐ速さに比し電場の奥行が短かつたため等によるものと思われこの一回の実験ではアユについての阻止効果の有無はわからない。

No. 9 ニジマスについては長野県明科水産指導所の巾 4.5 m 長さ 15 m の養魚池の中間に電気スクリーンを設置し他の同形の池に飼育してあつた体長 11~12 cm のもの 205 尾を排水口側に入れたがこの魚は池によく慣れているので二つの群をなして回泳しておりスクリーン第Ⅰ極の手前 0.5 m 位の所で方向転換し旋回を続けている。人の気配に驚き第Ⅰ極を越すこともあるがすぐに引返し完全に阻止出来ることが認められた。

同所の水路は巾 3.6 m 水深 1 m の部分が 170 m あり流速 44 cm/sec で大小のニジマス、ウグイ等がほとんど自然の状態で常時水路を上下往復しており、池に飼育してあるものと違い野性を帯びている。この水路へ電気スクリーンを設置してみたが群をなして来るものはほとんど引返すが単独で来るものも多くこれらは時により強く感電しながらも通過するものもあり或は痙ひして押流されるものもあるがここでは数を調べることができなかつたので阻止率は確認出来なかつたがこの程度の流速では流れが阻止効果に影響を及ぼすようにはみられなかつた。

コイの稚魚（体長 3 cm 内外）については巾 0.9 m 長さ 5.5 m の養魚池で行つたがこの程度の大きさのものはまだ行動が鈍く電流に対しても鈍感で又群集性にも乏しく感電してもそのような場所を避けることをせず強い電場へ進入し旋回している内に痙ひしついに死に至るものも多く阻止効果は極めて低かつた。又ワカサギのふ化してから一週間程度のものはほとんど阻止することができなかつた。

IV 結 び

1. 実際の川、水路等は流下物が多く従来実施されたものの使用されていない一つの原因が流下物による

Table 2. Screening Efficiency for Fish.

Expt. No.	Distance bet. Poles meters			Voltage on the Poles volt			Potential Gradient at middle of Poles v/cm			Duration of Expt. hrs	Species	Fish		Number of Fish passed the screen	Number of Fish Electro- cuted	Screening Efficiency %
	L_1	L_2	L_2	V_1	V_2	V_3	v_1	v_2	v_3			Body Length cm	Number			
1	2.0	1.2	1.0	100	100	180	0.15	0.17	0.51	15	Crucian carp	7~13	150	14	1	90
2	2.0	1.0	—	103	103	—	0.16	0.31	—	19	"	"	149	5	3	95
3	2.0	1.0	—	154	154	—	0.21	0.48	—	11	"	"	140	23	7	79
4	2.0	1.0	—	190	190	—	0.28	0.56	—	11	"	"	133	15	2	87
5	2.0	1.2	1.0	150	150	150	0.25	0.34	0.44	9	Crucian carp Carp Common dace	7~13 15~22 16~20	206 10 26	30 0 2	7 2 2	82 80 85
6	2.0	1.2	1.0	108	108	108	0.15	0.21	0.28	11	" " "	" " "	168 6 21	11 0 0	0 0 1	93 100 95
7	2.0	1.5	—	74	110	—	0.11	0.24	—	13	Crucian carp Carp Common dace Ayu	8~13 8~13 13~18 14~17	50 50 20 30	8 10 1 2	7 3 3 12	70 74 80 53
8	2.0	1.5	—	60	90	—	0.08	0.20	—	20	" " "	" " "	50 50 20	1 5 0	2 4 1	94 82 95
9	2.0	1.5	1.25	13.5	21.0	33.5	0.024	0.042	0.100	25	Rainbow Trout	11~12	205	2	2	98

電極線の損傷にあることからみて電極線はその設置する場所の状況に応じ水流の抵抗少く、障害に充分耐え得る丈夫な構造としなければならない。

2. 川の水の電気伝導度は小さいので実験に使用した程度の規模のものでは消費電力は 100 ワット前後であるが実際の場合巾が数 10 m、水深数 m ともなれば所要電力も相当大きくなり田内は電流を毎秒数回断続することにより所要電力を数分の一に減らすことができることを発表せられ筆者もその装置の実験を行つたが実際問題として大きな電流を毎秒数回断続することは機構上困難な点が多々あり完成するに至らなかつたが電気スクリーンを実用化するには解決しなければならない問題である。

3. 淡水魚の感電する最低電圧は岡田の実験にみるように水の電気伝導度によつて異り又同一水質中においても第 1 表に示すように魚種、体長によつて多少の差はあるが成魚についてこの差は実際の場合問題にする程のものではないが同一魚種でも成魚と稚魚との差は大きく又稚魚は感電してとる行動がすこぶる幼稚で筆者の実験の結果では稚魚に対しては大きな阻止効果は望めない。

4. 成魚についてアユを除いては高い阻止率を示したが、これは養魚池に飼育してあつたものを使用したためで自然の環境にある野性のものについてはこれ程の阻止率は望めないとしても、魚は感電するような好ましくない場所を避け又その場所を覚えていることから実際の場合にも相当な阻止効果があるものと思われる。

5. しかしアユ、マスのようにある時期に川を上り或は下る習性をもつものに対してその時期に習性に反して阻止できるかどうかは残された問題である。

なお本報には神奈川県電気局からの依頼によつてなされた実験の一部が含まれていることを付記する。

終りに臨み終始御指導を賜つた東海区水産研究所源生一太郎所長、種々御援助を賜つた淡水区水産研究所上田支所、長野県水産指導所の諸氏、水産研究会中野宗治氏、及び実験に協力された物理機械科の諸君に厚く感謝の意を表する。

文 献

- 1) 岡田：水講報告 24, (2) (1929), 25, (1) (1930)
- 2) 田内：水講報告 27, (1) (2) (1932)
- 3) 檜山：水産動物の研究 I, (4) (1950)
- 4) 黒木：日水会誌 16, (4) (1950)
- 5) 栗屋：東京工大研究報告 B, (3) (1951)

北海道西岸で漁獲されたホッケの食餌について

竹村 嘉夫・山根 隆 幹

(東海区水産研究所)

Notes on the Food of *Pleurogrammus azonus* Taken from
the Western Coast of Hokkaido

Yoshio TAKEMURA and Takamiki YAMANE

The weight and composition of the food of the "Hokke" *Pleurogrammus azonus* JORDAN et METS, taken during 1947--1949 along the western coast of Hokkaido were examined. They were taken by trawls in summer and by bottom trap-net in spawning season (autumn).

The amount of the food of the trawl-caught "Hokke" was in most cases small. The "Hokke" taken at night contained less food trawl-caught than those taken in the day time.

Of the 300 stomachs of the trawl-caught "Hokke" examined, 82 %, 44 %, 44 %, and 33 % contained small shrimps of the genera *Crago* and *Spirontocaris*, *Themisto*, Mysidacea and the young of fishes of the families Pleuonectidae, Cottidae and Blenniidae, respectively; and 20 %, 9 %, and 8% contained small bivalves, squids and *Sagitta*, respectively.

The food contained in the stomachs mostly included two or three animals, and small shrimps were almost invariably found in the food.

More than half of the stomachs of the "Hokke" taken during the spawning season were empty, and few contained much food. The food were mostly the anchovy and eggs of the "Hokke".

ホッケ *Pleurogrammus azonus* の食餌については、平野・高橋¹⁾、平野²⁾、元田・佐藤³⁾・蒲原⁴⁾、元田・森山⁵⁾等の報告があり、春季では、ニシン産卵場に現れるものはニシン卵を飽食し、漕曳網漁業の対象となる集群ホッケは *Euphausia*, *Calanus* を摂餌し、夏季、西岸で底曳漁獲のものは *Themisto*, *Spirontocaris*, *Calanus*, 稚魚等を、延縄で漁獲されたものも浮游性並に底棲性のものを、秋季、北見の常呂、知床半島沖で漁獲されたものは主として、Schizopoda, Amphipoda, Isopoda 等を摂取してゐることが知られてゐる。

昭和 22~24 年に互に行われたホッケ資源調査の際、北海道西岸で夏季及び産卵期に漁獲された魚体の消化管を採取し、その食餌量及び組成について調べたので報告する。

餌料生物の同定については、東京水大久保伊津男博士(エビ類)、東海区水研阿部宗明博士(魚類)、中井甚二郎技官(プランクトン他)、東京科学博物館滝澤博士(軟体類)の教示を得た。こゝに厚く御礼申上げ、御指導を賜った川名資源科長に深謝する。

I. 材料及び方法

供試魚体の採取に関する記録を Tab. 1 及び Fig. 1 に示す。漁獲直後(トロール漁獲物は 30 分~1 時

間以内、底産魚産物は 1~2 時間以内) に内臓を摘出して 5 % Formalin 液にて固定し、後刻胃内容物の重

Table 1. Dates of Sampling

Sample*	Date	Fishing gear	Indiv. number	Body length (mean)	Body weight (mean)	Note
I	1947・Ⅷ・26~31.	Trawling	53	32.7 cm	603 gr	Fig. 1, 3.4.5.8.9
II	1949・Ⅷ・28~29.	"	300	29.8	570	Fig. 1, II
III	1948・Ⅺ・16.	Trap-net	73	32.4	630	Fig. 1, III

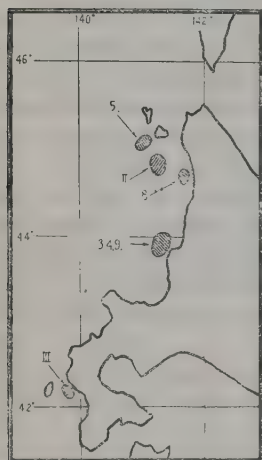


Fig. 1 Stations of sampling.
(See. Tab. 1)

今迄見られたものの中でも最も多量に摂餌していた。

ロ). Sample II はトロール曳網時刻によつて A, B, C の三群に分け、各回 100 個体について曳網時刻と摂餌量の関係を調べてみると、昼間に漁獲されたものより夜間に漁獲されたものの方が胃内容物の少ない個体が多かった (Tab. 3. Fig. 2)。

少数例を除いてやはり食餌量の少ないものが多い。

ハ). 産卵期の魚体 (Sample III) 中 50 個体についてみると、全く摂餌してゐないものが約半数を占め、

量測定及び餌料生物の査定を行つた。

胃内容物重量は、胃全重量-胃重量=内容物量、によつて算出した。

同定の記録は、小形のエビ類, Amphipoda では特に同一胃内に個体数の多いものがあり、之らの中、種の同定の出来たものは種名を、同一種と考えられるものでも種の特徴を消化等のため失つてゐるものは属名を示すに止めた。Mysidacea に属するものは種の同定は出来なかつたので一括して示した。魚類では消化のため種の同定困難なものが多く、科名等のみ示したものが多い。

同一年については胃内容物の個体数は算定せず、各個体間での出現頻度及び胃内容物全重量のみ示した。

II. 食餌量

イ). Sample I の中 30 尾について、体重と胃内容物重量の関係をみると、体重の 1 % 以内のものが最も多く 18 個体 (60 %) を占め、10 % を超えるものは僅か 1 個体である (Tab. 2)。そして此の個体は

Table 2. Relations between body weight and weight of stomach contents. (Sample. I)

Weight of stomach contents / Body weight.	% weight.	Indiv. number
0~1.0		18
1.1~2.0		2
2.1~3.0		5
3.1~4.0		3
4.1		1
11.0		1
Total		30

* Tab. 1 記載の Sample I, II, III は夫々、ホッケの魚体調査 (日水誌 17(x)) 記載の Sample A, D, R の中に含まれる魚体から得たものである。

Table 3. Food analysis of "Hokke" collected by trawling at three localities A, B, C, showing the weight of food found in the stomachs (Sample II)

Weight of stomach cont.	Numbers in %			
	A	B	C	Total
0~5.0 gr.	70	86	39	195
5.1~10.0	20	12	27	59
10.1~15.0	7		20	27
15.1~20.0	2	1	9	12
20.1~25.0			2	2
25.1~30.0				
30.1~35.0	1	1	1	3
35.1~40.0			1	1
40.1~45.0			1	1
Total	100	100	100	300

A: at the depth of 105 m to 120 m during 15.50 and 19.00, Aug 28.

B: at the depth of 92 m to 115 m during 22.40 and 3.09, Aug 28.

C: at the depth of 108 to 220 m during 12.30 and 16.40, Aug 29.

Table 4. Food weight in spawning season. (Sample II)

Weight of stomach contents	Indiv. number
None	24
0.1~1.0 gr.	13
1.1~10.0	9
21.0	1
34.0	1
40.5	1
113.0	1
Total	50

魚類の中、種の同定が出来たものは *Pleuronectidae* の中、*Cleisthenes hærzensteini*, *Hypoglossoides dubius*, *H. sp.*, *Bothidae* の中、*Laeops sp.*, *Cottidae* の中、*Triglops jordani*, *T. sp.*, *Cottiusculus sp.*, *Blennidae* の中、*Stichaeus sp.*, *Lumpenus anguilaris*, *Gobiidae* の中 *Taenioides sp.*, *Zoarcidae* の中 *Lycodes sp.*, *Sebastidae*, *Callionymidae*, *Platycephalidae*, *Clupeidae*, *Theragra chalcogramma*, 概して数量的に云つても、*Pleuroectidae*, *Cottidae*, *Blennidae* に属するものの幼魚が主要である。

Sample 別に云えば、Sample I, II A, II C, は種類、数量共に多い。Sample I の中 st 8 で漁獲されたものは骨格(主に頭骨、ニシンらしい)が殆どであり、*Theragra chalcogramma*, *Clupeidae* は Sample II には全く見られなかつた。

甲殻類中、エビ類では *Crago*, *Spirontocaris* に属する種類が多数を占める。

Crago では *C. affinis* が最も多く、*C. laevis*, *C. dalli* も少数作ら見られ、*Noctocrangon lar*,

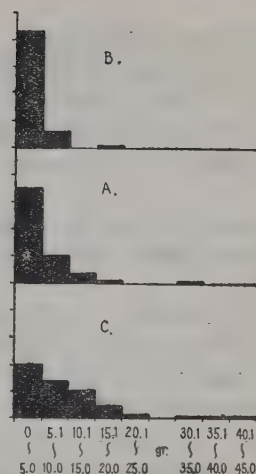


Fig. 2 Food weight in its relation to the trawling time at A, B, C, from 15.50 to 19.00, 22.40 to 3.09, 12.30 to 16.30 respectively. (See, Tab. 3)

One unit of ordinates shows 20 individuals.

更に食餌の痕跡を示す程度のもものが1/4程見れら、10 gr 以上を摂餌してゐるものは少数である。(Tab. 4)

III. 食餌組成

イ). 夏季トロール 漁獲物では、Sample I, II を通じて甲殻類を摂餌してゐるものが殆んどであり、魚類及び軟体類を摂取してゐるものが比較的多い。(Tab. 5)

N. toyamaensis も少数見られた。

Spirontocaris に属するものは種類多く、*S. spathulirostris*, *S. minuta*, *S. pandaloides*, *S. geniculata*, *S. spina*, *S. fabricii*, *S. propugnatrix*, *S. biunguis*, *S. middendorffii* が見られたが、*S. spathulirostris* が最も多く、*S. minuta*, *S. geniculata* が之について多く見られた。

その他の種類では *Pandalus hypsinotus*, *Eupagurus nipponensis*, *Palaemonidae* が僅か乍ら見られた。

エビ類に次いで Mysidacea, Amphipoda が数多い。

Amphipoda に属するものは主として *Themisto* sp. (ウスムラサキウミノミ) が数多く、*Anonyx* sp. も一、二見られた。

甲殻類中、上記以外のものとしては *Calanus plunchrus* V stage, *Calanus* sp, *Lernaea* sp, *Caprella* sp, *Cumacea* sp. を食してゐるものもあるが数量共に問題にはならない。

軟体類で量的に多くを占めるものはイカ類であり、頭足部、口器の見られたことが多い。(特に Sample I) タコ類の吸盤及び足の破片も見られた。

Sample II の中では同定の出来たものは *Sepiola birostrata* であり、1~2 cm で全形の発見されたものが多い。二枚貝類で同定の出来たものは、*Yoldia naganumana*, *Y. kikuchii*, *Portlandia kibi*, *Nucula paulula* 等の極小形のもの、及び *Cardium* sp. (*C. californiensis* と思われる) である。*Cardium* sp. は Sample II C にのみ相当数 (20%) 見られ、足の部分のみ食していた。

その他、*Pteroides* sp, *Polychyta* 破片, *Glycera*, *Ophiura*, Mollusca 卵囊, 卵粒, 海藻の葉片, Diatom, も一、二見られ、*Sagitte* を食しているものが之らの中では目立つ。砂, 泥, 小石等が胃内に見られる個体が可成り多い (20~30%)。

各個体の食餌について概観すると、比較的内容物量の多いものは *Crago*, *Spirontocaris*, Mysidacea, *Themisto* が主体となるか、又は稚魚、イカ類を含むことが多く、個体数から云えば上記甲殻類が首位を占める。二枚貝その他は数量共に少い。

以上、食餌の主なものについて表示すると Table 6 の如くである。

ロ). Sample II について、A, B, C 各群別に食餌組成を各種類間で比較すると、多少の相違は見られるけれども、曳網時刻の外に漁場の水深、底質、生物相等の差等が加わるためか、之だけの資料では各群を通じての曳網時刻との関係は見出すことが出来なかつた (Tab. 5, 6, 7.)。

Table 5. Composition of foods of trawled sample.

Sample. Class.	I		II			Total
			A	B	C	
Clustacea	27	21	99	99	95	341
Pisces	18	16	34	12	50	130
Mollusca	20	10	28	15	37	106
others	4	1	6	13	25	49
Indiv. number.	30	23	100	100	100	353

ハ). Sample II の 300 個体の各々について、食餌の混食の度合を調べてみると (Tab. 8) 2~3 種の混食をしているものが最も多い。同じ組合せの出現回数が全体の 1% 以上を占めるものを選び之らを表示すると Tab. 9 の如くである。組合せはされている食餌はエビ類, *Themisto*, Mysidacea, 魚類, 二枚貝類, イカ類, *Sagitte* のみで、最高 4 種類の組合せである。この中でも前同様 2~3 種の混食が目立ち、何れの場合もエビ類を含んでゐるものが多数を占める。更に上記 7 種の中の 1 種と、他の 6 種との組合せ、並

Table 6. Composition of foods of trawled sample.

Sample Species	I	II			Total
		A	B	C	
<i>Crago affinis</i>	22	58	27	56	163
<i>Spirontocaris spathurirostris</i>	11	79	21	19	130
<i>S. geniculata</i>	0	6	1	13	20
<i>Nectocrangon lar</i>	0	12	1	15	28
other shrimp	31	46	33	26	137
Mysidacea	9	52	41	38	140
<i>Themisto sp</i>	6	22+ ⁷	61+ ⁴	41+ ⁴	130+ ¹⁵
other crustacea	2	6	8	0	16
Pleuronectidae	5	15	1	19	40
Cottidae	5	2	2	18	27
Blennidae	10	1	0	5	16
<i>Theragra chalcogramma</i>	4	0	0	0	4
Clupeidae	10	0	0	0	10
other fish	17	7	12	23	69
Squid	7	12	4	14	37
Shell	18	20	12	28	78
<i>Sagitta sp</i>	0	4	11	9	24
others	6	8	9	13	36
gravel sand & mud	5	20	33	30	88
Individual number	53	100	100	100	353

Table 7. Food analysis of "Hokke" collected by trawling at three localities, A. B. C. showing the numbers of food items found in the stomachs.

Sample Species	A	B	C	Total
Shrimp	96	67	83	246
<i>Themisto</i>	27	62	43	132
<i>Mysis</i>	52	41	38	131
Fish	34	13	52	99
Shell	18	14	28	60
Squid	11	3	12	26
<i>Sagitta</i>	5	11	8	24

Table 8. Frequency of the groups of food items.

Number of the groups of food items	Indiv. number
1	50
2	117
3	90
4	36
5	5
None	2
Total	300

にそれ以外のものを含めて比較すると (Tab. 10), エビ類を含むものが 82%, 之に次で *Themisto*, *Mysidacea* を含むものが各々 44%, 魚類を含むもの 33% を示し, 二枚貝類, イカ類, *Sagitta* を含むものは夫々 20%. 9%. 8% となる。

ホ). 産卵期漁獲されたものをみると, 前述の如く食餌量の少ないものが多いが, 之らも胃中に極少数のホ

ック卵及カタクチイワシ魚鱗が発見される。胃内容物の比較的多いものは、更に魚類の骨格(一連の脊椎骨及び頭骨が見られ、魚体の原形を止めてあるものもあり、之らは大部分がカタクチイワシで、サバ、カレヒ

Table 9. Frequency of the groups of food items.

S=Shrimp F=Fish Sa=Sagitta
T=*Themisto* Sh=Shell Sq=Squid
M=Mysidacea

Groups of food items		Indiv. number	
γC_1	S.	35	46/50
	T.	11	
γC_2	S+M	33	116/117
	S+T	23	
	S+F	21	
	S+Sh	11	
	T+M	10	
	T+Sa	7	
	T+F	5	
	T+Sh	3	
	S+Sa	3	
γC_3	S+T+M	21	75/90
	S+F+M	19	
	S+T+F	10	
	S+F+Sq	10	
	S+M+Sh	8	
	S+F+Sh	4	
	S+T+Sa	3	
γC_4	S+T+M+sh	8	24/36
	S+M+F+Sh	7	
	S+T+F+M	6	
	S+M+F+Sq	3	

Table 10. Frequency of the groups of food items

Species	Individual number		
	γC_{1-6}	others	Total
S+	225	21	246 (82%)
T+	107	25	132 (44%)
M+	115	16	131 (44%)
F+	85	14	99 (33%)
Sh+	41	19	60 (20%)
Sq+	13	13	26 (9%)
Sa+	13	11	24 (8%)

Table 11. Composition of the foods in spawning season.

Species	Indiv. number
Fish	18
Egg of "Hokke"	16
Squid	3
Shell	3
Shrimp	3
other	4

類の幼魚も少数混じつてゐる。その他イカ類、二枚貝、エビ類、Mysidacea も少数乍ら見られた (Tab. 11)。

内容物の特に多かつたものをあげると、カタクチイワシ 3 尾 (21 gr)、イカ類の頭部及腕 (34 gr)、ホッケ卵のみ (40.5 gr)、カタクチイワシ 8 尾、サバ 1 尾、ホッケ卵少々 (111 gr) であり、内容物全量が 1.0~1.5 gr 以下のものは殆どが少数粒のホッケ卵

及び魚鱗、エビ類の小さいもの、イカの口器等である。

文 献

- 1) 平野・高橋: ホッケに関する一二の観察 北水試旬報 577 (1943).
- 2) 平野: 北海道のホッケに就いて. 北水試月報 4 (1), (1947).
- 3) 元田・佐藤: ホッケの食餌並に漁場プランクトン 日水誌 15 (7), (1949).
- 4) 蒲原: ホッケ調査 (1) 北水試月報 7 (11), (1950).
- 5) 元田・森山: 底魚類の食餌組成並に大型底棲動物調査 (昭 25.6 年度) 北部日本深海魚田調査報告 3 (1952).
- 6) 湯浅・本間: 春鰈稚魚に関する一考察 北水試旬報 577 (1943).

- 7) 元田・飯塚：春季北海道西岸沖の大型プランクトン 北水試月報 4 (1), (1947).
- 8) 元田・飯塚・安楽：昭和 24 年夏季に於ける北海道北西海域のプランクトン分布 北部日本深海漁田調査報告 (1950).
- 9) 近藤・木下：ホッケ胃中のニシン卵の消化速度について 北水試月報 9 (1), (1952).
- 10) 竹村：北海道産ホッケの魚体調査について 日水誌 17 (12), (1952).

東海區水産研究所研究報告

目 次

第1号……………昭和25年12月

業績. A.

No.

1. 水産食品鮮度規定の化学的研究……………天 野 慶 之

第2号……………昭和26年1月

業績. A.

No.

2. 定置網の研究……………宮 本 秀 明

第3号……………昭和27年1月

業績. B.

No.

1. 脂質の栄養価に関する研究

第Ⅱ報 長須鯨油及びその硬化油、重合油の栄養価に就て……………東金 田 秀 雄
石 井 清 之 助

2. 肝油の高周波による採取……………東 秀 雄
衣 卷 豊 輔
梅 本 滋

3. 魚肉鮮度簡易測定法

第5報 魚肉水浸出液中の蛋白質の安定性に就て……………天 野 慶 之
富 谷 章 子

4. 腐敗魚肉醬油の栄養価に就て……………金 田 尚 志
岡 田 充 稔
山 田 阿 彌

5. 魚類のメラニン細胞拡張ホルモンに就て

第2報 脳下垂体の新鮮度による影響……………荒 川 清

6. 魚肉に於ける枸橼酸の生成……………山 田 紀 作
鈴 木 た ね 子

7. 貝毒に関する研究、麻痺性貝毒に就て（予報）……………橋 本 芳 郎
神 名 孝 一
塩 川 あ や

8. 水産皮革の理化学的研究

第3報 サメ皮の保蔵について（予報）……………高 橋 豊 雄
田 中 武 夫

9. タンニン染めにおける海水の使用について……………右 田 正 男
竹 井 誠

10. 南水洋産塩蔵鯨肉に関する研究……………新 田 忠 雄
岡 田 稔 滋
梅 本

11. 海藻の孢子の放出・散布及び着生に関する研究

（海藻孢子付けの研究第8報）……………須 藤 俊 造

12. 海流勢力の消長に就て

第2報 日本海, 黄海, 東海方面の海流瓶などの漂流 宇 田 道 隆

15. ナシフグの毒性..... 橋 本 芳 郎

16. 鯨肝油及びその分子蒸溜油ビタミンAの生理的効力..... 佐 藤 佳 一
中 山 昭 彦
平 尾 秀 輔
衣 巻 豊

17. 貝 毒 に 就 い て 橋 本 芳 郎
右 田 正 男

18. 瀬戸内海におけるイワシの漁況について

第1報 漁獲高の永年変化 土 井 長 之

19. アサクサノリの胞子の放出, 浮游及び着生

(海藻胞子付けの研究第9報) 須 藤 俊 造

20. アサクサノリの生活史に就いて, 特に秋に立込んだヒビに最初

に着く胞子の性質(海藻胞子付けの研究第10報) 須 藤 俊 造

21. 北海道鯨資源の研究

第三報 一尾の親魚より育つ稚魚数 川 名 武

22. 北海道鯨資源の研究

第四報 東北沿岸の小鯨の漁況と北海道春鯨の稚魚量 川 名 武

23. 脂質の栄養価に関する研究

第三報 重合鯨油の栄養価(其の一) 東 金 秀 雄
田 尚 志

26. 魚肉腐敗の化学的研究

第2報 腐敗生産物に対する外因条件の影響 東 金 秀 雄
岡 田 稔 彌
山 田 充 阿

28. ムラサキイガイの放卵放精

第3報 卵巣卵は何故受精不可能か—卵の成熟する時期と場所 岩 田 清 二

29. ムラサキイガイの放卵放精

第4報 塩化カリ注射による放出 岩 田 清 二

27. 魚肉腐敗の化学的研究

第3報 腐敗生産物を原料とする酵母の製造 東 金 秀 雄
岡 田 稔 彌
山 田 充 阿

25. 魚肉腐敗の化学的研究

第1報 好氣的腐敗生産物に就て 東 金 秀 雄
岡 田 稔 彌
山 田 充 阿

32. 脂質の栄養価に関する研究

第4報 重合鯨油の栄養価(其の二) 東 金 秀 雄
石 井 清 之 助

31. フグ卵巣膿液に就て	右橋	田本	正芳	男郎
30. フグ毒定量法	橋右	本田	芳正	郎男
33. 底曳網の網成りと抵抗	野村	正恒		
34. ホッケの稚魚に就て	阿部	宗明		
35. サメ肝油不鹼化物の簡易定量法	東衣	巻秀	雄輔	
36. 水添魚油の泡立ちに関する研究 (第2報)	東金	子徳	秀五	雄郎
37. ヒジキの卵, 精子の放出及び幼胚の離脱と着生について (海藻の孢子付けの研究, 第11報)	須藤	俊造		
42. ヒジキの株の成長について	須藤	俊造		
38. ラムサキイガイの放卵放精 第5報 切り出した外套膜片から成熟卵を得る方法	岩田	清二		
39. キトール及びその加熱物の生理的効果	東金	田間	秀尙	雄志郎
	新山	本富	一子	
41. 魚市場に於ける汚染と浄化に関する研究 (予報)	鉄山	本金	総次	吾郎
	高瀬	田瀬	明	
44. 黒潮の流軸と潮流の変動	宇田	道隆		

第4号.....昭和27年9月

業績, B. No.				
24. 冬春季伊豆近海における Copepoda の分布について	本城	康至		
48. ムラサキイガイの放卵放精 第7報 KCl 放出の酸による抑制	岩田	清二		
49. ムラサキイガイの放卵放精 第8報 アルカリ金属及びアルカリ土金属塩化物の放出能力比較	岩田	清二		
50. ムラサキイガイの放卵放精 第9報 温度上昇による産卵の機構	岩田	清二		
53. 魚粉食用化に関する研究	東新	田倉	秀忠	雄雄
	長梅	本	克	滋
46. ムラサキイガイの放卵放精 第6報 外套膜片のアルカリ処理による放出	岩田	清二		
43. 防腐剤の作用機構に関する研究				

第1報 Hexamethylenetetramine と Formaldehyde の殺菌並に

殺菌作用に就て	山田金次郎
51. 播種機の混合性能について	松本重一郎 田中武夫 新井とみ子
47. 脂質の栄養価に関する研究 第V報 重合鯊油の栄養価其の三	東金秀雄 田尚志
45. アサケサノリの生活史に就いて、特に秋に立込んだヒビに最初に着く 胞子の性質 第2報	須藤俊造 藤山虎也
54. れん製品の研究 I. サメ肉の鮮度低下とかまぼこを形成する能力について	高橋豊雄 松本重一郎 新井とみ子
55. アブラボウス体油の脂肪酸組成及びその栄養価について	金田尚志
58. 海藻油及びそのステロールに関する研究 第II報 オホパモク・ステロールの構造に就て	金田尚志
52. 魚類の脳下垂体ホルモンの研究 I. ニジマスの産卵促進について	右田正男 松本重一郎 木下寛 佐々木一 芦原順郎
57. 鮮鰯門垂の脂質	平尾秀一 衣巻豊輔
56. 水中を動く網地が受ける水の抵抗 I. 本目・蛭又及び無結節網地の流水抵抗の違い	宮本秀明 野村正恒 下崎吉矩
59. 北海道産ホッケ <i>Pleurogrammus azonus</i> の魚体調査に就て	竹村嘉夫
60. れん製品の研究 II. 足の強さの一測定法について	松本重一郎 新井とみ子
61. 偏光々線によるホッケ鱗の観察	竹村嘉夫
62. 魚類標識方法の研究 I. 標識用針金の耐蝕性	竹村嘉夫
63. 水産動物のビタミン B ₁₂ について I. 魚類のビタミン B ₁₂ 含量 (其の一)	築瀬正明
65. ワカメ・カジミ及びアラメの游走子の放出について (2) (海藻の孢子付けの研究, 第13報)	須藤俊造
66. ホッケ <i>Pleurogrammus azonus</i> JORDAN ET METZ 卵巣 に就ての一知見	竹村嘉夫

第 5 号……………昭和 27 年 12 月

業績. A.

No.

3. 邦産アワビ属の増殖に関する生物学的研究……………猪 野 峻

第 6 号……………昭和 28 年 9 月

業績. B.

No.

64. 豆南黒潮海域に於ける微量化学成分の季節変化—I.

硝酸塩及び磷酸塩の動きに伴う N-P 比に就て……………深 井 麟 之 助

67. 能登半島近海に於けるホツケの放流試験(予報)……………阿 部 宗 明
市 川 善 三 郎

68. 湖沼に於ける「ワカサギ」「オイカワ」の趨光性に就いて……………川 田 三 郎
吉 幸 田 長 生
外 四 名

69. 魚群探知機に依る湖沼水深測量……………川 田 三 郎
吉 幸 田 長 生
外 四 名

73. 魚肉及び乳製品, マーガリン中のビタミン A の定量法……………平 尾 秀 一
山 田 充 阿
菊 地 彌 嶺

74. 硫酸銅による漁網防腐の研究—I.

硫酸銅の簡易迅速定量法について……………石 田 正 男
松 本 重 一
里 見 至 弘

75. 5・ニトロ・2・フルフラデヒド・ヒミカルバゾンを消費する細菌に就て……………天 野 慶 之

76. 脂質の栄養価に関する研究—VI.

板鯉類肝油の栄養価……………金 田 尚 志
石 井 清 之 助

77. 脂質の栄養価に関する研究—VII.

イソン硬化油中に含まれる各種脂肪酸の栄養価……………金 田 尚 志
石 井 清 之 助

78. ヒメアサリとアサリの差異について……………相 良 順 一 郎

79. 魚肉の坐りについて—I.

坐りに対する無機塩類の影響……………石 田 正 男
岡 田 稔

80. 魚肉の坐りについて—II.

坐りに対するアルカリ金属塩の影響……………石 田 正 男
岡 田 稔

81. 塩蔵鯨肉の変質判定に就て……………天 野 慶 之
富 谷 章 子

82. 塩蔵鯨肉中の揮発酸のペーパ・クロマトグラフに依る分別に就て……………天 野 慶 之
富 谷 章 子

83. 魚肉の腐敗に伴うアミノ酸の消長に就て……………天 野 慶 之
尾 藤 方 通

84. 魚肉の pH に関する研究
 第1報 ビンナガマグロ各部位 pH の新鮮時の変動について 河藤天富 端正慶章 治生之子
 (マグロ肉に関する研究—I.)
85. 防腐剤の作用機構に関する研究—I.
 Formaldehyde に対する Cysteine の拮抗現象に就て 山田金次郎
86. アサリ・ハマグリ の棲息密度と生長との関係、並びに相互間の
 影響について 相良順一郎
87. 水中を動く網地が受ける水の抵抗—II.
 網目の形状の変化と流水抵抗 官野本村秀正 明恒
88. 太平洋西北部の表層から得られたミヅウオダマン (新称) とエチオピア… 阿部宗明
89. 魚類体中のビタミン A の消長に関する研究—I.
 アブラザメ *Squalus suckleyi* に関する研究 東平清山菊 秀和 雄一子彌嶺
 尾水田 充地 阿
90. 野嶋沖合に於ける黒潮隣接水域の水平混合と流動 平野敏行
91. 鋼索深度更正の一つの試み 平野敏行
92. 魚類体中のビタミン A の消長に関する研究—II.
 鯨類体中に於けるビタミン A の分布 東平清山菊 秀和 雄一子彌嶺
 尾水田 充地 阿
93. 深海産鯨類肝油の利用に関する研究—II.
 炭化水素の定量法について 東金杉 子井 秀徳 雄三郎
 杉 井 麒
94. 深海産鯨類肝油の利用に関する研究—III.
 炭化水素中の Squalene 量の算出について 東金杉 子井 秀徳 雄三郎
 杉 井 麒
95. れん製品の研究—III.
 すり身の物性の測定法について 松本重一 郎子
 新井とみ
96. 水産皮革の理化学的研究—IV.
 サメ皮の水分に就いて 高橋豊 雄子
 塩川あや
97. 水産皮革の理化学的研究—V.
 サメ皮の圧出水分について 高橋豊 雄
98. 八丈島のトビウオ類に就いて及び日本近海のトビウオ類の学名
 に就いて—I. トビウオ 阿部宗明

99. 年令組成から推定された生残率の比推定による精度計算法—I.
魚体抽出が単純抽出であつた場合 田 中 昌 一
100. 水産動物のビタミン B₁₂ について—II.
魚類のビタミン B₁₂ 含量 (其の二) 築 瀬 正 明
101. 水産動物のビタミン B₁₂ について—III.
貝類のビタミン B₁₂ 含量 築 瀬 正 明
102. ねり製品の保蔵の研究—I.
ねり製品の腐敗判定について 内 山 均
横 山 和 吉
103. ねり製品の保蔵の研究—II.
ねり製品の腐敗に伴う揮発酸のペーパークロマトグラフによる
検出について 内 山 均
横 山 和 吉
104. 食品防腐剤 (フラスキン, D・H・A・バナゾーン) 並に紫外線灯
の煉製品に対する防腐に関する研究 鉄 本 総 吾
内 山 山 均
横 横 津 知 吉
興
105. 防腐剤の作用機構に関する研究—III.
Cysteine 代謝に及ぼす Formaldehyde の影響 山 田 金 次 郎
有 賀 佐 代 子
106. 底曳網の模型実験 野 村 正 恒
安 井 達 夫
107. 商用周波支流による電気スクリーンの性能について 橋 本 鶴 夫
108. 北海道西岸で漁獲されたホツケの食餌について 竹 村 嘉 夫
山 根 隆 幹

BULLETIN OF TOKAI REGIONAL FISHERIES

RESEARCH LABORATORY

TABLE OF CONTENTS

	No. 1. December, 1950.	Contribution. A. No.
AMANO, K.		
Chemical studies on the freshness test of aquatic food products.		1
	No. 2. January, 1951.	
MIYAMOTO, H.		
Study on the setnet.		2
	No. 3. January, 1952.	Contribution. B. No.
HIGASHI, H., KANEDA, T. and ISHII, S.		
Studies on the nutritive value of lipids.		
Part II. Nutritive value of fin whale oil and its polymerized oil.		1
HIGASHI, H., KINUMAKI, T. and UMEMOTO, S.		
Liver oil extraction by radio heater.		2
AMANO, K. and TOMIYA, F.		
Simplified test on the freshness or fin meat.		
(5) Effect of freshness of fish meat on the stability of its aqueous extract against alcohol.		3
KANEDA, T., OKADA, M. and YAMADA, J.		
Study on the nutritive values of "Soy-sauce" prepared fish meat.		4
ARAKAWA, K.		
Melanophorhormone of fish.		
II. Effect of the freshness of fish upon the potency of melanophormones.		5
YAMADA, K. and SUZUKI, T.		
Citric acid formation in fish.		9
HASHIMOTO, Y., KANNA, K. and SHIOKAWA, A.		
On shell-fish poisons.		
I. Paralytic poison (Preliminary report).		7
TAKAHASHI, T. and TANAKA, T.		
Physico-chemical study on the skin and leather of marine animals.		
III. Preservation of shark-skin (1).		8
MIGITA, M. and TAKEI, M.		
Tanning net in sea water.		6
NITTA, T., OKADA, M. and UMEMOTO, S.		
Studies on the salted whale meat produced in the Atrantic Ocean.		10
SUTO, S.		
Studies on shedding swimming and fixing of the spores of seaweeds.		11
UDA, M.		
On the fluctuation of oceanid current.		
2nd report. Drift current in Japan Sea, Yello Sea and East China Sea.		12
HASHIMOTO, Y.		
On the toxicity of a puffer "Nashi-fugu" (<i>Spherooides uermicularis radiatus</i>).		15
SAHASHI, K., NAKAYAMA, A., HIRAO, S. and KINUMAKI, T.		

The biological potency of vitamin A in whale liver oil and its molecular distillates.	16
HASHIMOTO, Y. and MIGITA, M.	
On the shell-fish poisons.	
I. Inadequacy of acidulated alcohols with hydrochloric acid as solvent.	17
DOI, T.	
On the fishery of "IWASHI" in the Inland-Sea.	
I. The secular variation of yield.	18
SUTO, S.	
Shedding, floating and fixing of the spores of <i>Porphyra tenera</i> .	19
SUTO, S.	
On the life history of <i>Porphyra tenera</i> .	20
KAWANA, T.	
Studies on the stock of Hokkaido herring.	
II. How many herrings are produced per individual.	21
KAWANA, T.	
Studies on the stock of Hokkaido herring.	
IV. Appearance of young herring along the coast of North-eastern Hondo correlated with the production of plentiful year-classes along the Western coast of Hokkaido.	22
HIGASHI, H. and KANEDA, T.	
Studies on the nutritive value of lipids.	
(III) Nutritive value of polymerized sardine oil. (1)	23
HIGASHI, H., OKADA, M. and YAMADA, J.	
Chemical study on putrefaction of fish muscle.	
Part 2. Influences of putrefying conditions on the decomposition products.	26
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(3) Why do not fertilize the ovarian eggs? —Where and when do the eggs mature?	28
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(4) Discharge by KCL injection.	29
HIGASHI, H., OKADA, M. and YAMADA, J.	
Chemical study on putrefaction of fish muscle.	
Part 3. Manufacture of food yeast from putrefied fish.	27
HIGASHI, H., OKADA, M. and YAMADA, J.	
Chemical study on putrefaction of fish muscle.	
Part 1. Decomposition products of fish muscle under aerobic condition.	25
HIGASHI, H., KANEDA, T. and ISHII, H.	
Studies on the nutritive value of lipids.	
Part IV. Nutritive value of polymerized oil. (2)	32
MIGITA, M. and HASHIMOTO, Y.	
On the puffer roe pickled in rice-bran.	31
HASHIMOTO, Y. and MIGITA, M.	
On the assay method of puffer poison.	30
NOMURA, M.	

Model experiments on two boat type trawl net.	33
ABE, T.	
Notes on the young of the "Hokke". <i>Pjeurogrammus azonus</i> JORDAN ET METZ.	34
HIGASHI, H. and KINUMAKI, T.	
Simplified determination of non-saponifiable matter in shark liver oil.	35
HIGASHI, H. and KANEKO, T.	
Foaming tendency of the partially reduced fish oil as flying oil. (Part II).....	36
SUTO, S.	
On shedding of eggs, liberation of embryos and their later fixing in <i>Hijikia fusiforme</i>	37
SUTO, S.	
On growth "Bush" in <i>Hijikia fusiforme</i>	42
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(5) A method of obtain mature eggs from mantle piece.	38
HIGASHI, H., KANEDA, T., SHINMA, Y. and YAMAMOTO, T.	
Biological activity of kitol and its thermally decomposed products.	39
TETSUMOTO, S., TAKASE, A. and YAMADA, K.	
Studies on the bacterial contamination and sanitation of the fish market	
(Preliminary Report).	41
UDA, M.	
On the fluctuation of the main stream axis and its boundary line of Kuroshio.	44
No. 4. September, 1952.	Contribution. B. No.
HONJO, K.	
Distribution of copepoda in the adjacent seas of the Izu Island during winter	
and spring.	24
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(7) Acid inhibition of spawning by KCl.	48
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(8) Comparison of inducing abilities of spawning among salts of alkali metals and	
alkali earth metals.	49
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(9) Mechanism of spawning by temperature rise.	50
HIGASHI, H. NITTA, T., NAGAKURA, K. and UMEMOTO, S.	
Studies on the utilization of fish meat for food.	53
IWATA, K. S.	
Spawning of <i>Mytilus edulis</i> .	
(6) Discharge by alkali treatment.	46
YAMADA, K.	
Studies on the mechanism of action of preservation.	
1. Antibacterial action of hexamethylenetetramine and formaldehyde.	43
MATSUMOTO, J., TANAKA, T. and ARAI, T.	
A study of mixing power of the grinding and mixing machine (Raikaiki).	51

HIGASHI, H. and KANEDA, T.	
Studies on the nutritive value of lipids. Part V. Nutritive value of polymerized Sardine oil. (3)	47
SUTO, S. and FUJIYAMA, T.	
On the life history of <i>Porphyra tenera</i> . II	45
TAKAHASHI, T., MATSUMOTO, J. and ARAI, T.	
Studies on fish meat jellies.	
1. The relationship between the freshness of shark meat and its ability to form "Kamaboko" jelly.	54
KANEDA, T.	
Studies on the composition of fatty acids of the "Black Cod", <i>Erilepis zonifer</i> -body oil and its nutritive value.	55
KANEDA, T.	
Studies on oils and sterols of algae.	
Part II. Structure of <i>Sargassum</i> -sterol.	58
MIGITA, M., MATSUMOTO, J., KINOSHITA, H., SASAKI, A. and ASHIKAWA, I.	
Studies on the hypophyseal hormone of fishes.	
1. Stimulating effect upon the ovulation of trout.	52
HIRAO, S. and KINUMAKI, T.	
Lipids of pyloric caeca of cod (<i>Gadus macrocephalus</i> Tilesius).	57
MIYAMOTO, H., NOMURA, M. and SHIMOZAKI, Y.	
Resistance of plane net against flow of water.	
1. Effect of knot type on the resistance of net.	56
TAKEMURA, Y.	
Morphometric measurements of the "Hokke", <i>Pleurogrammus azonus</i> , from Hokkaido.	59
MATSUMOTO, J. and ARAI, T.	
Studies on fish meat jellies.	
II. A method for determining jelly strength of fish meat jellies.	60
TAKEMURA, Y.	
Observation of the scale of the "Hokke", <i>Pleurogrammus azonus</i> , by the use of polarized light.	61
TAKEMURA, Y.	
Studies on the method of tagging.	
I. Notes on the resistance of wire used for tagging experiment against corrosion.	62
YANASE, M.	
Studies on the vitamin B ₁₂ of aquatic animals.	
I. The vitamin B ₁₂ content of fishes. (1)	63
SUTO, S.	
On shedding of zoospores in some algae of laminariaceae. II	65
TAKEMURA, Y.	
On the ovary of ataka mackerel <i>Pleurogrammus azonus</i> JORDAN et METS.	66
No. 5. December, 1952.	Contribution. A. No.
INO, S.	
Biological studies on the propagation of Japanese abalone (Genus <i>Haliotis</i>).	3
No. 6. September, 1953.	Contribution. B. No.

FUKAI, R.

Seasonal variations of minor chemical constituents in the waters of the Zunan-Kuroshio region—I.

On nitrogen phosphorus content ratio with the behaviors of nitrate and phosphate 61

ABE, T. and ICHIKAWA, Z.

Preliminary report on the tagging experiments of the "Hokke", *Pleurogrammus azonus*

JORDAN et METZ, carried out in Japan Sea off the coasts of Note Peninsula 67

KAWADA, S. and YOSHIMUTA, C.

Fresh-water fish, *Hypomesus olidus* and *Zacco platypus* are attracted by artificial light 68

KAWADA, S. and YOSHIMUTA, C.

Sounding of an inland lake by fish-finder 69

HIRAO, S., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

Determination of vitamin A in fish meat, dairy products and margarine..... 73

MIGITA, M., MATSUMOTO, J. and SATOMI, Y.

Studies on fish net preservation by copper sulfate—I.

A simple determination of copper sulfate 74

AMANO, K.

Action of *Pseudomonas fluorescens* upon 5-nitro-2-furfuraldehyde semicarbazone..... 75

KANEDA, T. and ISHII, S.

Studies on the nutritive values of lipids—VI.

Nutritive values of *Elasmobranchii*-liver oils 76

KANEDA, T. and ISHII, S.

Studies on the nutritive values of lipids—VII.

Nutritive values of component fatty acids of hardened sardine oil 77

SAGARA, J.

On the taxonomic difference between *Venerupis semidecussata* and *V. variegata*..... 78

MIGITA, M. and OKADA, M.

Setting phenomenon of fish muscle—I.

Influence of electrolytes 79

MIGITA, M. and OKADA, M.

The setting Phenomenon of fish muscle—II.

Influence exerted by alkaline salts 80

AMANO, K. and TOMIYA, F.

Evaluation of spoilage for cured whale meat 81

AMANO, K. and TOMIYA, F.

Identification of volatile acids in cured whale meat by paper partition chromatography 82

AMANO, K. and BITO, M.

Consequence of free amino acids generated from decomposing fish muscle 83

KAWABATA, T., FUJIMAKI, M., AMANO, K. and TOMIYA, F.

Studies on pH of fish muscle—I.

Variation in pH of fresh albacore muscle on the locality examined. (Studies on the tunu meat—I) 84

YAMADA, K.

Studies of the mechanism of action of preservatives—II.

Antagonism of formaldehyde action by cysteine 85

SAGARA, J.

- On the relationship between population density and growth of the clams, *Venerupis semi-decussata* and *Meretrix meretrix lusoria* with the interactive influence upon their growth..... 86
- MIYAMOTO, H. and NOMURA, M.

Resistance of plane net against flow of water—II.

Effect of different shapes of the mesh upon the resistance of net against the flow 87

ABE, T.

Records of the "Mizu-uo-damashi" (new Japanese name), *Anotopterus pharao*, and a record of the "Etchiopia", *Bramarai*, from near the surface of the North-western Pacific ... 88

HIGASHI, H., HIRAO, S., SHIMIZU, K., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

Studies on fluctuation of the vitamin A content in fishes—I.

Study on vitamin A in the dogfish, *Squalus suckleyi* 89

HIRANO, T.

Horizontal mixing and flow in a boundary area of the Kuroshio off Nojima-Zaki 90

HIRANO, T.

An attempt to correct errors of the sounding caused by wire inclination 91

HIGASHI, H., HIRANO, S., SHIMIZU, K., YAMADA, J. and KIKUCHI, R.

Studies on fluctuation of the vitamin A content in fishes—II.

Study on vitamin A in sharks 92

HIGASHI, H., KANEDA, T. and SUGII, K.

Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—II.

The determination of hydrocarbons 93

HIGASHI, H., KANEDA, T. and SUGII, K.

Studies on utilization of the liver oil of deep sea sharks—III.

The determination of the squalene content in hydrocarbons 94

MATSUMOTO, J. and ARAI, T.

Studies on fish meat jellies—III.

Measurement of physico-chemical properties of fish paste 95

TAKAHASHI, T. and SHIOKAWA, A.

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—IV.

On the water in shark skin 96

TAKAHASHI, T.

Physico-chemical studies on the skin and leather of marine animals—V.

On the expressible water in shark skin 97

ABE, T.

Notes on the flying-fishes of Hachijo Island, with nomenclatorial remarks on the flying-fishes of the mainland of Japan and Hokkaido—I.

"Tobi-uo", *Prognichthys agoo* 98

TANAKA, S.

The method to calculate precision of survival rate estimated from age-composition, by ratio estimate—I.

A method applied to random samplings 99

YANASE, M.

Studies on the vitamin B₁₂ of aquatic animals—II.

The vitamin B₁₂ content of fish (2) 100

YANASE, M.

Studies on the vitamin B₁₂ of aquatic animals—■.

The vitamin B₁₂ content of shell fish101
UCHIYAMA, H. and YOKOYAMA, W.

A study on the preservation of fish cake—1.

Chemical determination of the quality of fish cake102
UCHIYAMA, H. and YOKOYAMA, W.

A study on the preservation of fish cake—1.

Detection of volatile acid in fish cake by paper chromatograph103
TETSUMOTO, S., UCHIYAMA, H., YOKOYAMA, W. and OKITSU, T.

Experiment on the preservation of fish cake by chemicals and ultraviolet ray104
YAMADA, K. and ARIGA, S.

Studies on the mechanism of action of preservatives—■.

Effect of formaldehyde on cysteine metabolism of bacteria105
NOMURA, M. and YASUI, T.

Model experiments on trawl nets of various types106
HASHIMOTO, T.

An experiment on the performance of an electric fish screen107
TAKEMURA, Y. and YAMANE, T.

Notes on the food of *Pleurogrammus azonus* taken from the Western coast of Hokaido108

